N° d'ordre : 318

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard DELBOS

Contribution au perfectionnement des techniques de mesures des permittivités complexes aux hyperfréquences. Application à l'étude de la dispersion et de l'absorption des solutions aqueuses d'amino-acides en fonction de la température.

Soutenue le 13 février 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. SERVANT, Professeur ..... *Président*

R. FREYMANN, Professeur à l'Université de Paris VI .....

G. BOUDOURIS, Professeur associé à l'Université de Grenoble ..... } *Examinateurs*

J. ROCH, Professeur .....

A. CHARRU, Professeur .....

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0006

N° d'ordre : 318

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard DELBOS

Contribution au perfectionnement des techniques de mesures des permittivités complexes aux hyperfréquences. Application à l'étude de la dispersion et de l'absorption des solutions aqueuses d'amino-acides en fonction de la température.

Soutenue le 13 février 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. SERVANT, Professeur ..... *Président*

R. FREYMANN, Professeur à l'Université de Paris VI .....

G. BOUDOURIS, Professeur associé à l'Université de Grenoble ..... } *Examinateurs*

J. ROCH, Professeur .....

A. CHARRU, Professeur .....

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX I

Doyens honoraires: M. BRUS
M. CALAS

Président de l'Assemblée Constitutive : M. AUBY

Vice-Président ..... : M. RIMPAULT

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. CAU
M. GENEVOIS
M. AVEL
M. BRUS
M. SCHOELLER
M. ENNOUCHI
M. GUIZONNIER
M. SEMIROT

Professeurs :

M. ROGER ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. DAVID ..... Physiologie végétale
M. BLAIZOT ..... Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie
M. PANOUSE ..... Zoologie
M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale

M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON .....Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
Mlle LAFFITTE ..... Physique
M. CLIN ..... Géologie
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. LOCHET ..... Physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. ANDRE ..... Zoologie et physiologie animale
M. AUROUZE ..... Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU ..... Informatique
M. FRESNEL ..... Calcul infinitésimal
M. MURAOUR ..... Océanographie
M. SIMONOFF ..... Radiochimie
M. SOURISSEAU ..... Chimie
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. CHARRU ..... Physique
M. BARETS ..... Biologie animale

M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P ..... Chimie oenologique
Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale
M. MOYES ..... Géologie
M. BERNET ..... Génétique
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. DRESS ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. N. ..... Astronomie
M. N. ..... Physique générale
M. N. ..... Biochimie

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT ..... Physique
M. SARDOS ..... Physique
M. DUMERY ..... Mécanique
M. LESCA ..... Mathématiques
M. MARTINET ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. MINNAERT ..... Physique théorique
M. ABGRALL ..... Physique théorique
M. DE MATHAN suppléé par M. DAMEY Mathématiques
M. BOISSEAU ..... Biologie générale
M. NASLAIN ..... Chimie minérale
M. ONILLON ..... Chimie minérale
M. HOGBE ..... Mathématiques
M. KLINGEBIEL ..... Géologie
M. BOUCHET ..... informatique
M. GEORGES ..... Physique du solide
M. JOLY ..... Informatique
M. N. ..... Physique
M. N. ..... Biophysique

Conseiller Administratif :

M. LLORENS .....

A Monsieur le Professeur SERVANT
Directeur du Centre d'Optique Ultra-Hertzienne

en hommage et en témoignage
de ma très respectueuse gratitude.

A MA FEMME ,

A MA MERE ,

A LA MEMOIRE DE MON PERE ,

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

SOMMAIRE

Pages

AVANT- PROPOS 1

INTRODUCTION 3

PREMIERE PARTIE

REALISATION ET MISE AU POINT DE NOUVELLES TECHNIQUES DE MESURES DE PERMITTIVITES COMPLEXES AUX HYPERFREQUENCES

A - METHODE DU COURT-CIRCUIT

CHAPITRE I. - Rappel du principe de la méthode du court-circuit et des divers modes de résolution déjà proposés 8

CHAPITRE II.- Définition des paramètres expérimentaux . Notion de détermination - Equation générale de résolution 14

CHAPITRE III.- Etude de la représentation graphique de l'équation générale et des équations particulières dérivées, limitées au domaine d'application physique 21

CHAPITRE IV. - Présentation et utilisation des nouveaux abaques 32

CHAPITRE V. - Description sommaire du dispositif expérimental. 45

CHAPITRE VI. - Applications (Méthode du court-circuit)..... 49

B - METHODE EN CAVITE RESONNANTE

CHAPITRE VII.- Rappel de la théorie des petites perturbations et de la méthode de compensation proposée dans un précédent travail 57

CHAPITRE VIII.- Considération théorique très simplifiée de la compensation d'un échantillon placé non plus dans un maximum, mais sur un flanc de champ électrique 80

Pages

CHAPITRE IX . - Conception, réalisation et étude d'un"déplaceur de champ" 82

CHAPITRE X. - Description générale du montage et de la cavité 103

CHAPITRE XI. - Description et étude de la cavité résonnante. Adaptation du "déplaceur de champ" . Etats de résonance initiaux . Technique de réglage . Dispositifs annexes 107

CHAPITRE XII. - Etude de la compensation des perturbations apportées par l'introduction des divers liquides. Effets de l'absorption . Premier étalonnage 120

CHAPITRE XIII. - Exposé d'une technique rapide d'étalonnage et de contrôle .....

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINO-ACIDES AUX HYPERFREQUENCES

INTRODUCTION 140

CHAPITRE XIV. - Les théories de relaxation appliquées aux molécules biologiques 143

CHAPITRE XV. - Quelques résultats d'études de propriétés diélectriques de l'eau et de solutions aqueuses d'amino-acides 158

CHAPITRE XVI. - Résultats expérimentaux de permittivités de solutions aqueuses de glycocolle, de proline, de phénylalanine et d'histidine, en fonction de la température 174

Pages

CHAPITRE XVII. - Etude des incréments diélectriques en fonction de la température..... 185

CHAPITRE XVIII. - Comparaison des résultats . Discussion 192

CONCLUSION 203

-:-:-:-:-:-

AVANT - PROPOS

Monsieur le Professeur R. SERVANT, Directeur du Laboratoire d'Optique Ultra-Hertzienne m'a d'abord suggéré de travailler, avec la collaboration de C. DEMAU, au perfectionnement de la méthode dite du court-circuit dans la bande X. Nous nous sommes fixés, alors, pour but la réduction du temps de calcul, l'amélioration de la précision et l'extension de la gamme des mesures aux très fortes valeurs de permittivités.

Tandis que C. DEMAU poursuivait des travaux en faisant construire des cellules en invar pour l'étude des liquides en fonction de la température et étudiait une série de liquides purs, à la demande de Monsieur le Professeur SERVANT, j'ai repris une méthode de mesure en cavité résonnante, déjà élaborée pour les faibles permittivités par des travaux antérieurs qui ont fait l'objet de ma thèse de 3ème Cycle. Je me suis attaché à trouver une méthode permettant de déterminer les permittivités complexes sur de très faibles quantités de substance, mais aussi sur une gamme étendue de permittivités (en utilisant le même volume de liquide, quelles que soient les permittivités). Les mesures réalisées par C. DEMAU par la méthode du court-circuit m'ont été d'un précieux secours pour l'étalonnage des dispositifs de mesures de la cavité.

A l'instigation de Monsieur le Professeur FREYMANN et de Monsieur le Professeur SERVANT, j'orientai mes travaux vers l'étude plus particulière des solutions aqueuses d'amino-acides. Sur la recommandation de Monsieur FREYMANN, je suis alors entré en relation avec Monsieur le Professeur HASTED, Professeur au Birkbeek College qui lui-même m'a permis de communiquer avec le Docteur GRANT et le Docteur ROSEN du Chelsea College de Londres. Un court séjour en Angleterre m'a permis de rapporter des informations intéressantes et une importante bibliographie.

Qu'il me soit permis, ici, d'exprimer à Monsieur le Professeur SERVANT ma profonde et très respectueuse gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur R. FREYMANN de la Faculté des Sciences de Paris pour avoir accepté d'être mon parrain au C.N.R.S. , pour ses conseils et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Sur la recommandation de Monsieur le Professeur SERVANT , j'ai consulté Monsieur le Professeur BOUDOURIS. Qu'il veuille bien trouver ici mes remerciements pour ses remarques pertinentes et ses conseils.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Directeur Général G. DUPOUY qui a bien voulu présenter à l'Académie des Sciences mes principaux résultats.

J'exprime à Monsieur le Professeur HASTED toute ma reconnaissance pour son accueil très aimable et ses conseils.

Que le Docteur GRANT, le Docteur SHEPERD et le Docteur ROSEN veuillent bien trouver ici mes remerciements les plus vifs pour m'avoir reçu très amicalement.

Je remercie Monsieur le Professeur ROCH et Monsieur le Professeur CHARRU d'avoir accepté de participer à mon Jury de Thèse.

Que tous mes Collègues du Laboratoire soient remerciés de l'aide qu'ils m'ont apportée, plus particulièrement Claude DEMAU qui collabora avec moi ainsi que G. VICQ , A. BOTTREAU et J.L. SALEFRAN avec lesquels j'ai souvent discuté de mes résultats.

Enfin, je remercie Messieurs BOURNISSOUT, MORERA, GAURET, L. LALAUDE ainsi que Mesdames BOURNISSOUT et MORERA pour l'aide technique très amicale et efficace que j'ai toujours trouvée auprès d'eux.

-:-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

L'essentiel d'un être vivant est constitué de molécules de protéines. Ces dernières sont composées principalement de carbone (60 %) , d'azote (16 %) , d'oxygène (16 %) et d'hydrogène (8 %). (% en poids).

Ces molécules sont construites à partir de sous-unités d'amino-acides simples reliées entre elles,en ordre linéaire,par des liaisons covalentes . L'unité qui se répète dans la structure d'une protéine est un peptide. Quand les protéines sont complètement décomposées par une exposition prolongée à des acides ou à des bases, on peut isoler d'abord les peptides, ensuite les amino-acides.

Les propriétés de chaque protéine sont déterminées par une séquence particulière d'amino-acides. Chaque protéine distincte contient une chaîne unique linéaire de vingt sortes d'amino-acides en chaîne peptidique.

Les protéines sont ainsi des très grandes macromolécules (masse moléculaire 10^4 à 10^6 g .). Les enzymes sont des protéines particulières ; ce sont les catalyseurs des réactions biologiques.

Ainsi, l'étude des solutions aqueuses d'amino-acides présente un intérêt certain pour les physico-biologistes. Ces solutions ont déjà été étudiées très largement dans le domaine des radiofréquences et les auteurs de ces études avaient signalé qu'il serait intéressant d'effectuer des mesures aux hyperfréquences, domaine de relaxation de l'eau.

Monsieur le Professeur SERVANT a adhéré volontiers à ce programme d'étude car il y voyait a priori deux intérêts :

- d'une part, les amino-acides ont des moments dipolaires très élevés (ex : le glycocolle dans l'eau a un moment de 20,8 D au lieu de 3,12 pour l'eau (à 20°) ;

- d'autre part, pour beaucoup d'amino-acides, on peut réaliser des solutions à fortes concentrations (250 g . dans un litre d'eau à 25° et 573 g. pour le glycocolle par exemple . On peut atteindre pour la proline des concentrations beaucoup plus élevées, dépassant 1000 g par litre).

Le premier problème qui se pose au physicien dans l'étude du

comportement diélectrique d'une substance est la détermination des permittivités réelles et imaginaires ε' et ε'' . Dans le domaine hyperfréquence, de nombreuses méthodes ont été proposées, mais toutes ne permettent pas d'atteindre les très fortes valeurs, précisément rencontrées dans les solutions envisagées. Beaucoup nécessitent une quantité importante de substance ; d'autres ne s'appliquent qu'à des substances non absorbantes.

Avant d'exposer l'apport de nos travaux aux méthodes de mesure , rappelons quelques ouvrages ou articles généraux dans lesquels on peut trouver une importante bibliographie concernant les théories générales et les méthodes de mesures : C.G. MONTGOMERY {1} , A.R. VON HIPPEL {2} , J.B. HASTED {3} , R. FREYMANN {4} .

Disons simplement que ces méthodes peuvent se classer en quatre catégories :

- les méthodes de propagation libre ;
- les méthodes de transmission en guide d'onde ;
- les méthodes des circuits équivalents ;
- les méthodes des perturbations.

La méthode du court-circuit paraît la mieux adaptée à la détermination des valeurs absolues. Elle méritait donc d'être approfondie et améliorée, surtout en ce qui concerne la précision des mesures et le dépouillement des résultats. Pour les très fortes absorptions, elle reste néanmoins limitée.

La méthode en cavité résonnante est plus particulièrement adaptée aux microdoses et, si en valeur absolue, elle ne peut pas être meilleure que la méthode du court-circuit, elle est, par contre, plus sensible et permet d'atteindre de très fortes valeurs dans les échelles ε' et ε''.

Au Laboratoire d'optique ultra-hertzienne, divers chercheurs ont utilisé également les méthodes de propagation libre, d'utilisation intéressante à la longueur d'onde de 8 mm. Citons A. BOTTREAU {5} , Cl. MARZAT {6} , qui ont plus particulièrement appliqué leurs techniques à l'étude des plasmas et des milieux anisotropes, ainsi que A. CHARRU - A.BRETENOUX {7} et A. BRETENOUX {8} , pour l'étude des réfractaires.

L'étude du comportement de l'eau pure, élément premier des structures biologiques,a fait l'objet,de nombreux travaux (HASTED {2}). L'eau comme solvant ou imprégnant a aussi été étudiée. Dans ces derniers cas, son comportement est différent, s'il s'agit d'eau "libre" , d'eau "liée" ou "modifiée". L'eau peut être "liée", dans le cas de supports poreux ou fibreux, "modifiée" dans certaines solutions. Des travaux sur des papiers secs puis

imprégnés d'eau (R. SERVANT {9 , 10} - J.P. LEPETIT {11} ont permis de détecter l'eau liée à la fibre de papier, formant en quelque sorte une gaine autour de cette dernière.

La variation de la permittivité en fonction de l'humidité varie moins rapidement dans le cas de faibles humidifications (eau liée) que dans le cas de fortes (eau libre). Ceci se traduit,soit par une cassure dans le tracé des courbes de variation, soit par une nette augmentation de l'anisotropie s'il s'agit de papier à fibres orientées.

Des travaux sur des supports poreux ont montré aussi ce phénomène (VICQ {12}).

Dans certaines solutions, nous verrons aussi que des auteurs ont interprété leurs résultats en supposant en plus de l'eau libre, l'existence d'une "eau modifiée" due à la présence du soluté.

En résumé, le problème de l'eau est essentiel dans beaucoup de domaines, ce qui explique l'intérêt de son étude. Je l'ai abordé sous l'aspect très particulier des solutions aqueuses d'amino-acides.

Mon travail comportera donc deux parties :

Je présenterai d'abord mes travaux relatifs à la réalisation de nouvelles techniques de mesures des permittivités complexes aux hyperfréquences : méthode du court-circuit et méthode en cavité résonnante .

Ensuite, après un bref rappel des théories diélectriques en vue des applications aux substances d'intérêt biologique, en insistant plus particulièrement sur les amino-acides, j'exposerai mes résultats, concernant l'étude de quelques-unsde ces amino-acides.

BIBLIOGRAPHIE

{1} . - C.G. MONTGOMERY : "Techniques de mesures en micro-ondes" - Tome II (Ed. Chiron , Paris, 1947).

{2} . - A.R. Von HIPPEL : Les diélectriques et leurs applications (Dunod , Paris , 1961).

{3} . - J.B. HASTED : Progress in dielectrics (Heywood & Company , London , 1961).

{4} . - R. FREYMANN et M. SOUTIF :"La spectroscopie hertzienne" appliquée à la Chimie (Dunod , Paris , 1960).

{5} . - A. BOTTREAU : Thèse Doctorat ès-Sciences - Bordeaux 1969.

{6} . - Cl. MARZAT : Thèse Doctorat ès-Sciences - Bordeaux 1969.

{7} . - A. CHARRU, A. BRETENOUX : C.R. Acad. Sci. , 1966, 263, B , 45.

{8} . - A. BRETENOUX : Thèse Doctorat Spectronomie Hertzienne - Bordeaux 1967.

{9} . - R. SERVANT : P.V. de la Soc. des Sci. Phys. et Nat. de Bordeaux Décembre 1961.

{10} . - R. SERVANT : Bulletin Ampère , 9ème année, fasc. spécial , 1960.

{11} . - J.P. LEPETIT : Thèse de 3ème Cycle, Bordeaux 1963.

{12} . - G. VICQ , M. ROORYCK : C. R. Acad. Sci. , Paris, 1969 , 269. B.

-:-:-:-:-:-

Ière PARTIE

REALISATION ET MISE AU POINT DE NOUVELLES TECHNIQUES DE MESURE DE PERMITTIVITES COMPLEXES AUX HYPERFREQUENCES

A - METHODE DU COURT-CIRCUIT

CHAPITRE I

RAPPEL DU PRINCIPE DE LA METHODE DU COURT-CIRCUIT ET DES DIVERS MODES DE RESOLUTION DEJA PROPOSES

I - 1 - PRINCIPE DE LA METHODE*. -

La détermination des permittivités complexes aux hyperfréquences, selon la méthode de la ligne du court-circuit s'obtient schématiquement de la manière suivante :

- Un oscillateur débite dans un guide terminé par un court-circuit. Un dispositif (isolateur) permet de les découpler. L'onde émise par l'oscillateur se réfléchit sur le court-circuit et des ondes stationnaires se produisent ainsi entre le court-circuit et le dispositif de découplage. Pour étudier ce phénomène, on intercale une ligne de mesure. Cette dernière permet de déterminer la position d'un minimum de champ électrique, ainsi que le taux d'ondes stationnaires (T.O.S.).

L'introduction d'un échantillon diélectrique placé contre le court-circuit perturbe ce train d'ondes stationnaires. A partir du déplacement de la position d'un minimum et de la variation du T.O.S., on déduit les caractéristiques ε' et ε'' de l'échantillon.

Le schéma élémentaire présenté Figure 1 comprendra donc : un générateur , un isolateur , une ligne de mesure et une cellule porte - échantillon terminée par un court-circuit.

---

* L'exposé de la méthode, les tracés des abaques et les diverses investigations proposées plus loin, se rapportent à une propagation en guide rectangulaire TE_{01n} , mais l'application pourra être étendue facilement à d'autres modes de propagation.

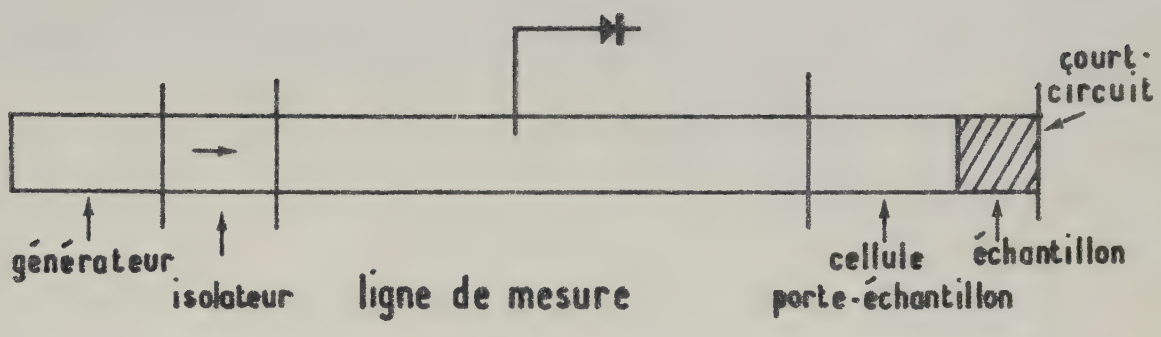


Fig: 1

La définition que nous venons de donner est très sommaire;en fait, le relevé de la position d'un minimum et la mesure du T.O.S. permettent de déterminer l'impédance réduite en une section droite du guide. Ici, on mesure l'impédance réduite complexe de la face d'entrée E de l'échantillon. L'impédance peut aussi s'exprimer en fonction de l'épaisseur et de la constante de propagation de l'échantillon. En écrivant l'égalité des deux expressions de cette même impédance, on obtient la relation liant les paramètres expérimentaux aux inconnues.

I-2 - IMPEDANCE RAMENEE A LA DISTANCE D A L'AVANT D'UN DIOPTRE EN PROPAGATION GUIDEE. -

Soient deux milieux quelconques (a) et (b) séparés par une surface plane (P) (Figure 2). Cette surface de séparation constitue un obstacle décrit par une impédance équivalente.

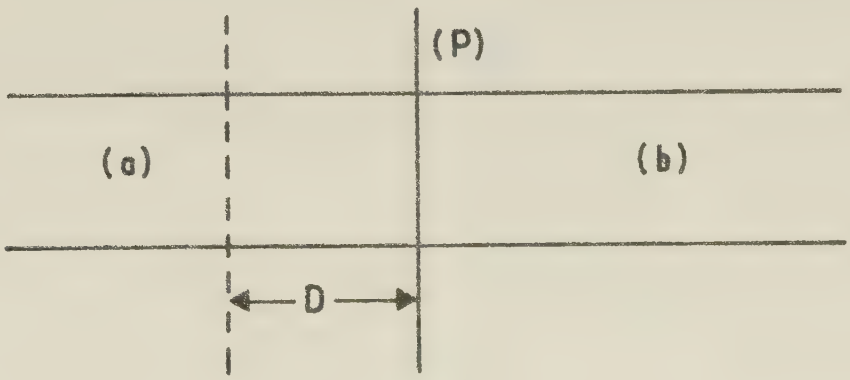


Fig: 2

On démontre que si l'impédance en (P) est z_{ab} , l'impédance réduite ramenée dans le milieu (a) à la distance D est :

$$z_D = \frac{z_{ab} + th\ (\gamma_{ag}\ D)}{1 + z_{ab}\ th\ (\gamma_{ag}\ D)}$$

γ_{ag} étant la constante de propagation guidée dans le milieu (a).

Cas particulier : $z_{ab} = 0$

Si le milieu (b) est un conducteur parfait $z_{ab} = 0$ et si le milieu (a) est un diélectrique de constante de propagation complexe égale à γ_{ag} :

$$z_D = th\ (\gamma_{ag}\ D) = \frac{Z_D}{Z_{ag}}$$

L'impédance absolue sera donc :

$$Z_D = Z_{ag}\ th\ (\gamma_{ag}\ D)$$

Z_{ag} est l'impédance caractéristique du guide rempli du milieu (a) dans le mode TE_{oln} considéré. Z_{og} se rapportera au guide vide.

I - 3 - IMPEDANCE REFLECTIVE D'UNE LAME DE DIELECTRIQUE COURT-CIRCUITEE EN PROPAGATION GUIDEE. -

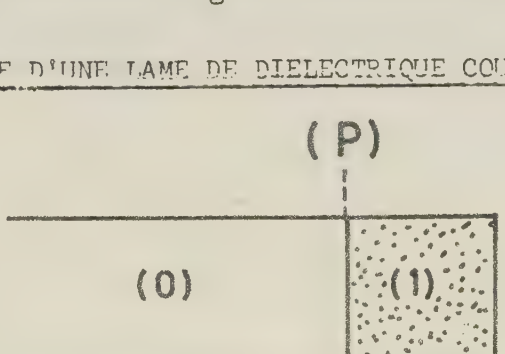


Fig: 3

Soit (1) le milieu de la lame d'épaisseur e, (P) la surface libre en contact avec l'air (0) -(Figure 3). D'après ce que nous venons de voir l'impédance absolue en (P) est :

$$Z = Z_{lg} \text{ th } (\gamma_{lg} . e)$$

L'impédance réflective ramenée au milieu (0) :

$$z = \frac{Z_{lg}}{Z_{og}} \text{ th } \gamma_{lg} . e$$

et compte tenu du fait que $Z_{lg} \gamma_{lg} = Z_{og} \gamma_{og}$:

$$\boxed{z = \frac{\gamma_{og}}{\gamma_{lg}} \text{ th } \gamma_{lg} . e} \qquad (1)$$

γ_{og} constante de propagation guidée dans l'air.

A l'aide des équations de Maxwell on démontre que γ_{lg} est lié à la permittivité complexe par la relation :

$$\gamma_{lg} = \alpha_{lg} + j \beta_{lg} = 2\pi \sqrt{\frac{1}{\lambda_c^2} - \frac{\varepsilon' - j \varepsilon''}{\lambda_o^2}}$$

λ_o : longueur d'onde en propagation libre dans le vide ,

λ_c : longueur d'onde de coupure ,

λ_c est égale à 2 b (b : largeur du guide à section rectangulaire) (face large dans le mode TE_{oln}).

$$\gamma_{og} = j \beta_{og} = j \frac{2\pi}{\lambda_{og}}$$

I -4 - DETERMINATION D'UNE IMPEDANCE. -

Reprenons l'expression générale de l'impédance ramenée à la distance D à l'avant d'un dioptre en propagation guidée. Nous pouvons écrire, dans le cas particulier où le milieu (a) est de l'air et où nous ramenons l'impédance à une distance $D = D_m$ telle que nous soyons à un minimum du

train d'ondes stationnaires :

$$z_{D_m} = \frac{1}{\theta}$$

θ est le taux d'ondes stationnaires en tension :

$$\theta = \frac{|E|_{max.}}{|E|_{min.}} = \sqrt{\frac{\delta_{max.}}{\delta_{min.}}}$$

$|E|$ module du champ électrique,

δ indication du galvanomètre relié à la sonde détectrice (détection quadratique).

De plus :

$$z_{ab} = z$$

$$\gamma_{og} = j\,\beta_{og} = j\,\frac{2\pi}{\lambda_{og}}$$

en substituant dans l'expression de l'impédance ramenée, on obtient :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{z + j\ tg\ \beta_{og}\ D_m}{1 + j\ z\ \ tg\ \beta_{og}\ D_m}$$

D'où après transformation :

$$z = \frac{1 - j\ \theta\ tg\ \beta_{og}\ D_m}{\theta - j\ \ tg\ \beta_{og}\ D_m} \qquad (2)$$

θ et D_m se déterminent à l'aide de la ligne de mesure.

I -5 - CONCLUSION. -

La détermination de ε' et ε'' à partir de θ et D_m s'obtient en écrivant l'égalité des expressions complexes (1) et (2).

I - 6- DIVERS MODES DE RESOLUTIONS UTILISES JUSQU'A PRESENT . -

Pour déterminer l'impédance relative complexe z à partir de θ et D_m , les expérimentateurs utilisaient, comme dans toute mesure d'impédance classique, le diagramme de Smith. Puis,il fallait résoudre une équation de la forme suivante , qui correspond à l'équation (1) :

$$\frac{\text{th}\,(x + j\,y)}{x + j\,y} = A + j\,B$$

ou :

$$\frac{\text{th}\; x\, e^{j\,y}}{x\, e^{j\,y}} = A\, e^{\,j\,B}$$

ou encore d'autres formes dérivées de celles-ci. Les divers auteurs ont proposé des techniques de calcul ou abaques de résolution : citons la méthode de ROBERTS et Von HIPPEL {1} puis plus tard de FELDEN et FELDEN {13} , celle de BENOIT {10} , les abaques de LE BOT et LE MONTAGNER {11} , ceux de LEBRUN {12}.

Après la détermination de ces paramètres intermédiaires x et y, il fallait encore remonter par des calculs à ε' et ε'' , par l'intermédiaire de la relation qui exprime γ_{lg}.

-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE II

DEFINITION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX - NOTION DE DETERMINATION - EQUATION GENERALE DE RESOLUTION.

Nous avons dit, dans le chapitre précédent, qu'à l'aide d'une ligne de mesure, nous déterminions le T.O.S. et la position d'un minimum. Puis, nous avons montré comment on remontait à la détermination de ε' et ε'' .

Avant d'aborder l'exposé de la solution , que nous proposons nous allons, dans ce chapitre , donner une définition des paramètres expérimentaux plus adaptée aux mesures de permittivités complexes.

II -1 - LE T.O.S. -

Dans les mesures d'impédances telles que nous les avons présentées, nous avons supposé qu'il n'y avait pas de pertes dans le guide. Autrement dit, le T.O.S. , au niveau du détecteur de la ligne de mesure ne résulterait que de l'impédance mesurée.

Nous verrons que cette définition n'est pas valable dans tous les cas. Il n'existe pratiquement pas de ligne sans perte et il faudra en tenir compte. Mais ce T.O.S. théorique lié à l'obstacle considéré pourra se calculer à partir du T.O.S. mesuré et d'un T.O.S. mesuré à vide, quipermettra de tenir compte des pertes dans la ligne.

Nous ne parlerons, dans ces calculs, que de ce T.O.S. théorique. Nous indiquerons plus loin, comment on peut le déterminer à partir des T.O.S. mesurés à vide et en charge.

II -2 - DISTANCE D'UN MINIMUM : D_m . DEPLACEMENT D'UN MINIMUM d_m . -

Dans les mesures d'impédances, on a l'habitude de définir D_m , nous l'avons dit précédemment, comme étant la distance entre le plan de l'impédance à mesurer et un minimum du champ. En réalité, on choisit souvent comme origine, non pas le plan réel de l'impédance mais un plan qui se trouve à un nombre entier de demi-longueur d'onde dans le guide ($K \lambda_{og}/2$) (Figure 4) ; ceci, afin de se trouver, en pratique, dans la zone de dépla-

cement du détecteur de la ligne de mesure.

Par rapport à ce nouveau plan de référence, nous avons un minimum du côté du générateur et un autre du côté de la charge ; ce qui nous permet de définir deux distances (Figure 4) :

$D_{m_1} = D_m$ du côté du générateur

D_{m_2} du côté de l'obstacle.

Nous avons, bien sûr :

$$D_{m_1} + D_{m_2} = \frac{\lambda_{og}}{2}$$

$$D_m = \frac{\lambda_{og}}{2} - D_{m_2}$$

Si nous prenons, dans l'expression (2) D_{m_2} au lieu de D_m (c'est-à dire D_{m_1}), cette expression deviendra :

$$z = \frac{1 + j\,\theta\,\mathrm{tg}\,\beta_{og}\,D_{m_2}}{\theta + j\,\mathrm{tg}\,\beta_{og}\,D_{m_2}} \qquad (2')$$

D_{m_2} comme D_{m_1} n'est défini qu'à $k\,\lambda_{og}/2$ près, dans le cas d'une mesure d'impédance quelconque.

Nous allons voir, comment, à cette distance D_{m_2} , on peut substituer une autre distance d'une définition plus précise et plus concrète, dans le cas particulier où l'on veut exprimer l'impédance ramenée qui correspond à la face avant d'un échantillon court-circuité.

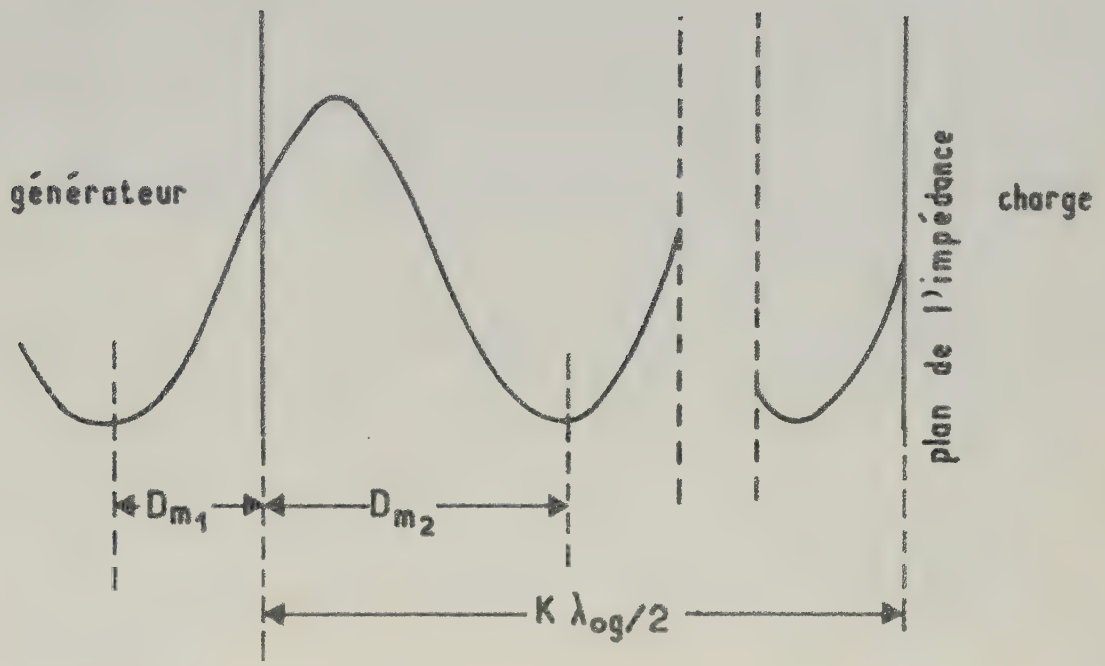


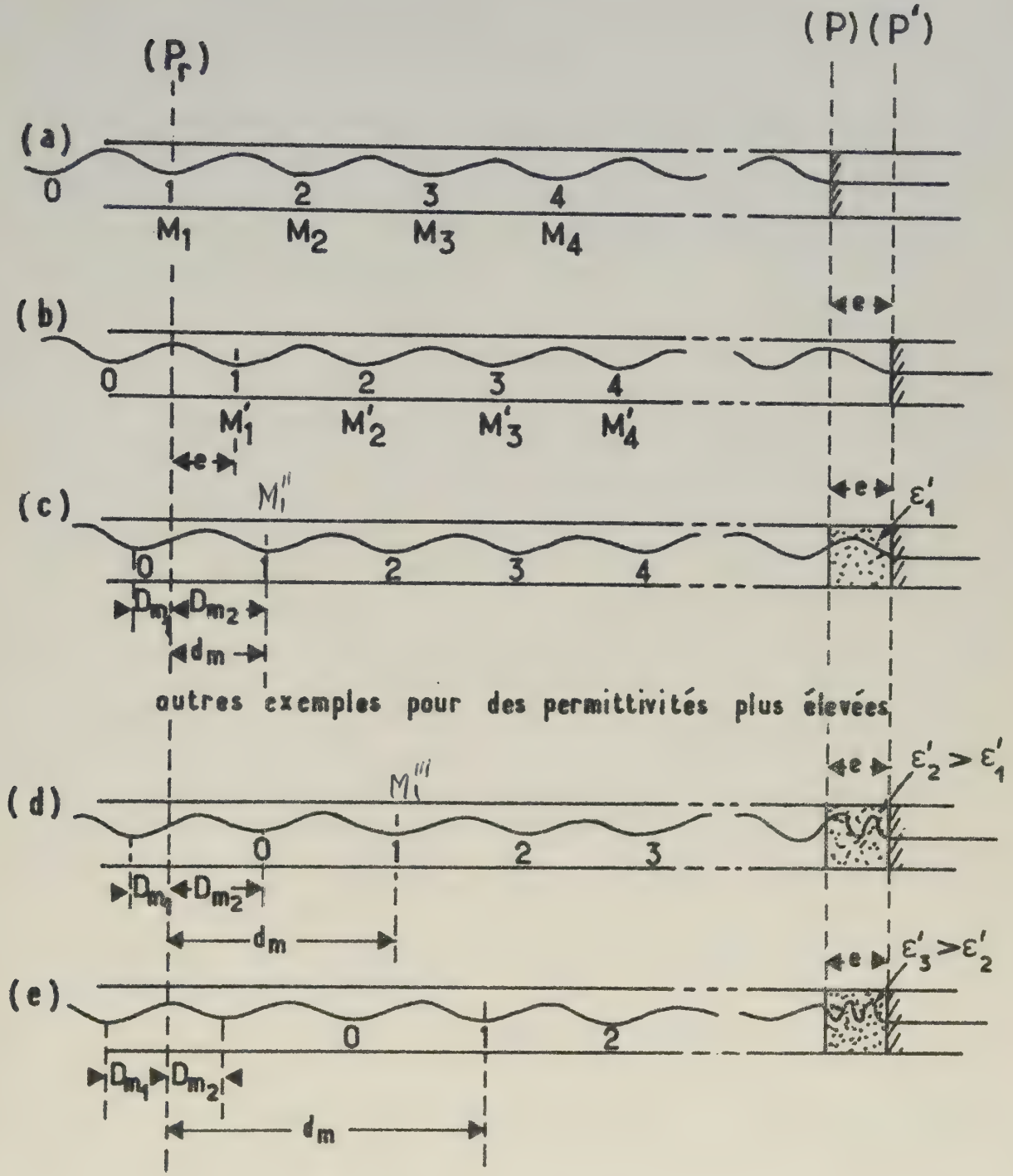
Fig: 4

Nous avons représenté Figure 5 les différents schémas sur lesquels nous appuyons notre raisonnement :

Plaçons dans le plan (P) un court-circuit. La source hyperfréquence produira en avant de ce court-circuit, des ondes stationnaires . Numérotons par 0, 1 , 2 , 3 , etc... les minima successifs dans le sens source → court-circuit (Schéma "a").

Eloignons le court-circuit de la source d'une distance égale à e . Il se trouve alors dans le plan (P') . Tous les minima se sont déplacés aussi de e et, en particulier, le minimum 1 est passé de M_1 à M'_1 (Schéma "b").

Entre (P) et (P') , remplissons le guide d'un diélectrique de permittivité d'abord peu élevée $\varepsilon'_1 > 1$ et de faible ε'' . La longueur d'onde dans le diélectrique est plus courte, les minima vont se déplacer vers l'échantillon. Le minimum 1 va passer de la position M'_1 à la position M''_1.



Définition de d_m

Fig: 5

D'après ce que nous avons dit précédemment, la distance du minimum O au plan (P_r), contenant la position initiale M_1 de 1 , sera D_{m_1} , la distance du minimum 1 à ce même plan sera D_{m_2} (Schéma "c"). Mais nous pouvons dire aussi que le minimum 1, qui est passé de la position M_1 à la position M''_1, s'est déplacé de d_m . Ici :

$$d_m = D_{m_2}$$

Si nous plaçons entre (P) et (P') un diélectrique de permittivité suffisamment élevée , nous pourrons avoir le minimum O , non plus du côté de la source, mais du côté de la charge, par rapport au plan (P_r); nous mesurerons encore un D_{m_2} , mais ce sera la distance du minimum O à P_r. Par contre, le minimum 1 s'est déplacé de la position M_1 à la position M''_1 (Schéma "d"), et ici :

$$d_m = D_{m_2} + \frac{\lambda_{og}}{2}$$

un minimum est maintenant contenu dans l'échantillon.

Pour des permittivités encore plus élevées et si nous avons 2 minima dans l'échantillon, nous aurons (Schéma "e" - Figure 5) :

$$d_m = D_{m_2} + 2\left(\frac{\lambda_{og}}{2}\right)$$

et, en général, si n est le nombre de minima contenus dans l'échantillon, le minimum 1 se sera déplacé de :

$$d_m = D_{m_2} + (n-1)\left(\frac{\lambda_{og}}{2}\right)$$

Nous voyons que pour une permittivité et une épaisseur données d'échantillon, il n'y aura qu'une seule et unique valeur du déplacement d_m.

La définition adoptée est la suivante :

d_m est le déplacement d'un minimum du train d'ondes stationnaires vers la charge, par rapport à la position qu'occuperait ce minimum si le court-circuit était placé sur la face avant de l'échantillon.

La relation générale reliant les paramètres expérimentaux à la permittivité est donc la suivante (voir équations (1) et (2')):

$$(3) \qquad \frac{\text{th } 2\pi e \sqrt{\frac{1}{\lambda_c^2} - \frac{\varepsilon' - j\varepsilon''}{\lambda_o^2}}}{2\pi e \sqrt{\frac{1}{\lambda_c^2} - \frac{\varepsilon' - j\varepsilon''}{\lambda_o^2}}} = -j \frac{\lambda_{og}}{2\pi e} \left(\frac{1 + j\,\theta\, \text{tg} \frac{2\pi d_m}{\lambda_{og}}}{\theta + j\, \text{tg} \frac{2\pi d_m}{\lambda_{og}}} \right)$$

II-3- NOTION DE DETERMINATION. -

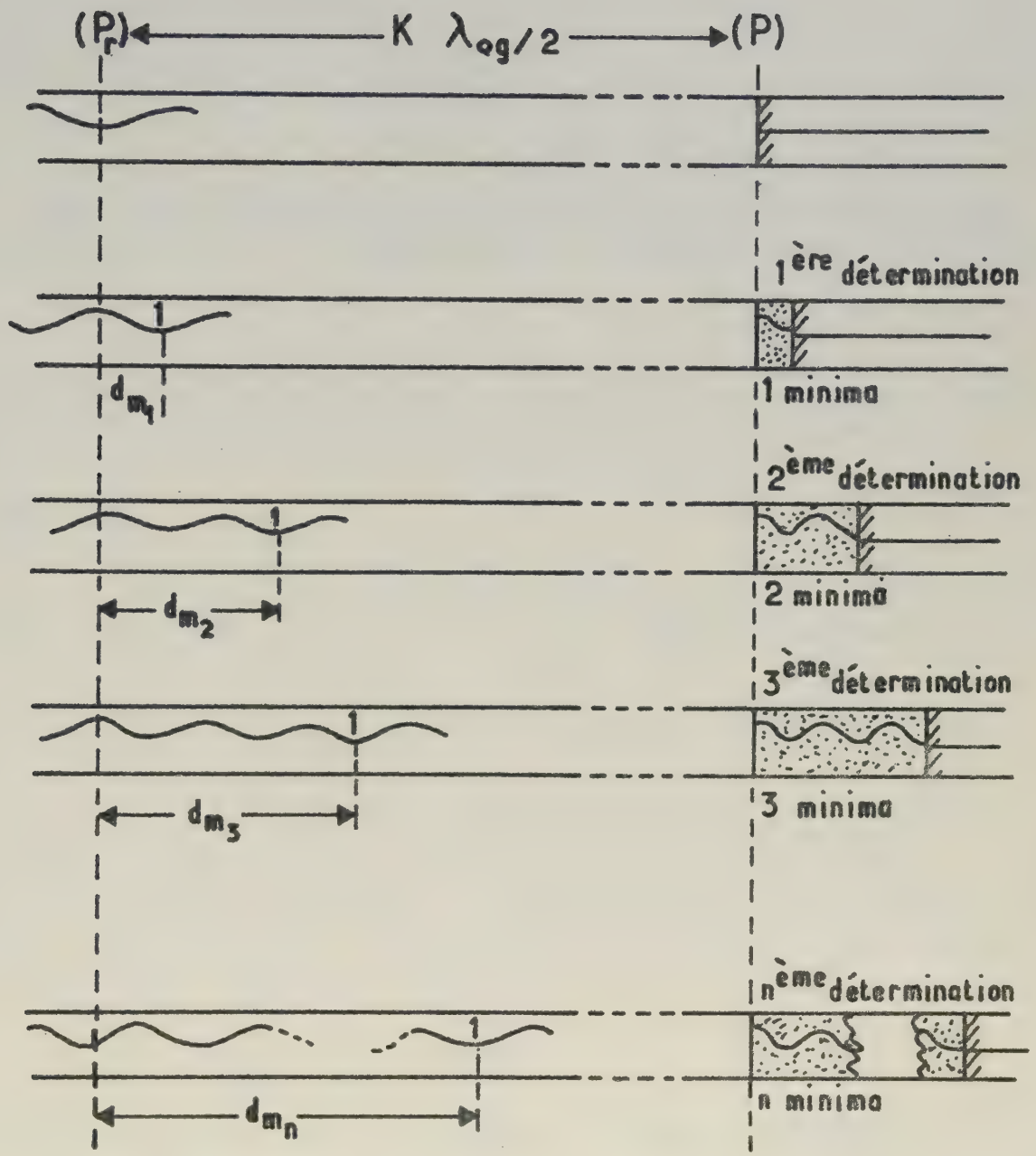
Nous venons de voir sur les schémas de la Figure 5 , tout en définissant d_m , comment ce dernier croît de e vers ∞ pour une épaisseur donnée , lorsque ε' croît de 1 vers ∞, lorsque ε'' est faible. S'il y a, à l'intérieur de l'échantillon n minima, nous dirons que nous sommes à la $n_{ième}$ détermination pour la permittivité considérée .

De même, si nous envisageons des échantillons d'égale permittivité mais d'épaisseur de plus en plus grande, d_m deviendra de plus en plus grand, conformément au schéma de la figure 6. Nous aurons, dans l'échantillon , 1 , 2 , 3 , etc.... minima. Pour n minima, nous serons à la $n_{ième}$ détermination (le minimum sur le court-circuit est compté).

D'une autre manière, nous pourrons dire que nous serons à la $n_{ième}$ détermination lorsque la valeur de d_m contiendra (n-I) fois $\lambda_{og}/2$.

En fait, cette première définition de la détermination n'est pas rigoureuse ,quant aux cas limites, pour des permittivités complexes, pour lesquelles ε'' est important. Lorsque nous étudierons la fonction générale (3) , nous préciserons plus exactement ce que nous entendons par détermination.

-:-:-:-:-:-:-



Notion de détermination

Fig: 6

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'EQUATION GENERALE ET DES EQUATIONS PARTICULIERES DERIVEES LIMITEES AU DOMAINE D'APPLICATION PHYSIQUE.

L'étude et le tracé des différents abaques et diagrammes présentés dans de chapitre, ont été réalisés avec la collaboration de Cl. DEMAU en 1966, et les calculs numériques ont été effectués sur l'ordinateur I.B.M. 1620, installé au Laboratoire de Monsieur le Professeur GAY.

III-1 - INTRODUCTION. -

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude de l'équation générale (3) de résolution effectuée avant le tracé des abaques que nous proposons au chapitre suivant. Nous nous sommes limités au domaine des applications physiques envisagées.

Nous avons fait cette étude, en nous aidant de calculs numériques effectués sur l'ordinateur.

Il était indispensable, pour réduire le nombre de paramètres de fixer la fréquence d'émission du klystron. Nous l'avons stabilisée à 9 455 MHz. Le choix de cette fréquence s'est imposé : d'abord pour se trouver dans la bande du klystron où la puissance est suffisante, ensuite, pour avoir une longueur d'onde guidée, exprimée par un nombre entier en millimètres. Pour cette fréquence, compte tenu de la largeur du guide (longueur d'onde de coupure égale à 45,72 mm), nous avons :

$$\lambda_g = 44 \text{ mm}$$

en écrivant pour simplifier λ_g au lieu de λ_{og}.

III-2 - ETUDE GENERALE A FREQUENCE ET EPAISSEUR DE L'ECHANTILLON DONNEES. -

A. - Principe et plan des calculs :

Comme nous venons de le dire, pour la fréquence de 9 455 MHz fixée une fois pour toutes, nous avons fait un programme de calculs pour déterminer le déplacement d_m et le T.O.S θ provoqués par l'échantillon d'épaisseur e , pour diverses permittivités complexes $(\varepsilon' - j\,\varepsilon'')$; e est ici un paramètre. Pour programmer la relation (3), nous avons suivi le mode de calcul, préconisé par LEBRUN {12}.

En effet, comme lui,nous avons posé :

$$U + jV = 2\pi e \sqrt{\frac{1}{\lambda_c^2} - \frac{\varepsilon' - j\,\varepsilon''}{\lambda_o^2}}$$

$$\frac{1}{(g - jb)} = -j\,\frac{\lambda_g}{2\pi e}\left[\frac{1 + j\,\theta\,tg\,\frac{2\pi d_m}{\lambda_g}}{\theta + j\,tg\,\frac{2\pi d_m}{\lambda_g}}\right]$$

L'équation (3) s'écrit alors sous la forme :

$$-j\,(U + jV)\,\coth\,(U + jV) = g - jb$$

En développant et en identifiant terme à terme, on obtient alors :

$$g = \frac{V\,sh\,2U - U\,\sin\,2V}{ch\,2U - \cos\,2V}$$

$$b = \frac{V\,\sin\,2V + U\,sh\,2U}{ch\,2U - \cos\,2V}$$

On développe les expressions de U + jV et de g-jb en posant au préalable :

$$A = \left(\frac{2\pi e}{\lambda_o}\right)^2 \left(\varepsilon' - \frac{\lambda_o^2}{\lambda_c^2}\right)$$

$$B = \left(\frac{2\pi e}{\lambda_o}\right)^2 \varepsilon''$$

$$C = \sqrt{A^2 + B^2}$$

et on obtient :

$$V = \sqrt{\frac{C+A}{2}}$$

$$U = \sqrt{\frac{C-A}{2}}$$

ce qui permet, par conséquent, de calculer g et b. Puis, on détermine le terme :

$$\Phi = \frac{g^2 + b^2 + \left(\frac{2\Pi\, e}{\lambda_g}\right)^2}{\frac{2\Pi\, e}{\lambda_g}}$$

Les expressions de θ et de d_m sont alors :

$$\theta = \frac{\Phi + \sqrt{\Phi^2 - 4}}{2}$$

$$d_m = \frac{\lambda_g}{2\pi} \text{ arc tg } \left[\frac{b}{g.\ \theta - \frac{2\pi e}{\lambda_g}}\right]$$

B. - Représentation plane :

Pour une épaisseur donnée d'échantillon, nous avons représenté sur le schema (Figure 7) l'allure des courbes de variation de log θ en fonction de d_m pour $\varepsilon' = C^{te}$ (ε'' paramètre) et pour $\varepsilon'' = C^{te}$ (ε' paramètre) dans un système d'axes rectangulaires.

Pour de faibles valeurs de ε'' , les courbes $\varepsilon' = C^{te}$ sont des droites parallèles à l'axe log θ . Leur répartition à partir de $d_m = e$ (courbe $\varepsilon' = 1$) devient de moins en moins dense jusqu'à une valeur de $d_m = d_{mc_1}$ (d_{mc_1} n'est pas égal mais voisin de $\lambda_{og}/4$). Puis, cette répartition redevient de plus en plus dense jusqu'à une valeur d_m voisine de $d_m = \lambda_g/2$. Elle repasse par une zone moins dense pour une nouvelle valeur de d_m : d_{mc_2} (d_{mc_2} voisin de $d_m = 22 + 11$) etc ....

Lorsque ε'' augmente, le T.O.S. diminue et les courbes $\varepsilon' = C^{te}$ s'incurvent , sauf une : la courbe $\varepsilon' = \varepsilon'_c$ qui reste parallèle à l'axe log θ et qui arrive perpendiculairement à l'axe des d_m (pour $\theta = 1$). Elle se confond avec cet axe puis repart en direction des $\theta \to \infty$.

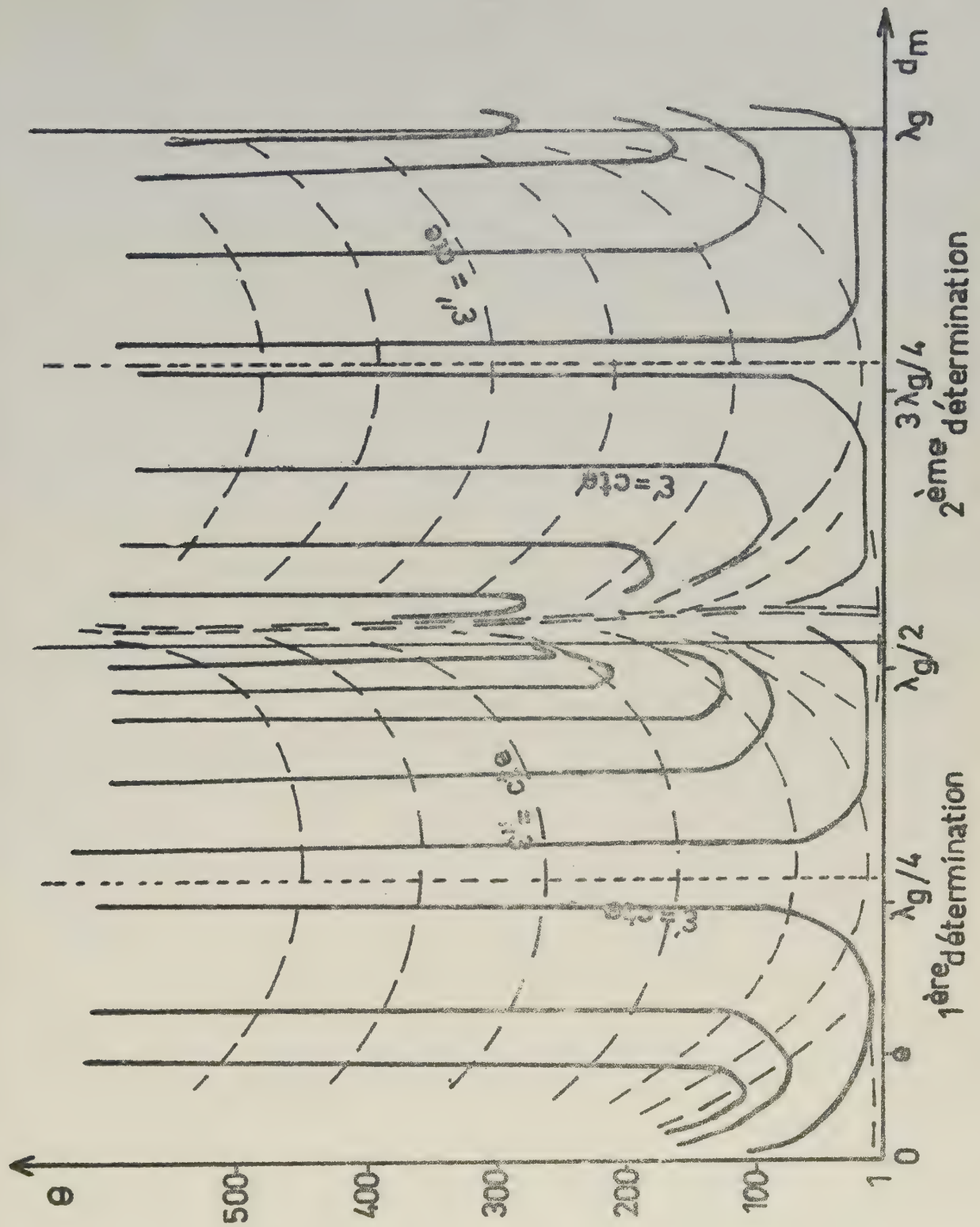

θ
500
400
300
200
100
1
0
λg/4
λg/2
3λg/4
λg
dm
1ère détermination
2ème détermination

Fig: 7

Les courbes $\varepsilon'' = C^{te}$, pour des valeurs $\varepsilon'' < \varepsilon''_c$ décroissent jusqu'à la valeur d_{mc_1} puis recroissent jusqu'à une valeur voisine de $d_m = \lambda_g/2$ et ainsi pour chaque détermination.

Pour la valeur $\varepsilon'' = \varepsilon''_c$ nous avons une courbe qui se confond en partie avec l'axe d_m de part et d'autre de d_{mc}.

Puis, pour des valeurs $\varepsilon'' > \varepsilon''_c$, les courbes se divisent en deux éléments qui, en représentation plane, présentent des points singuliers ou points d'arrêt (autrement dit $\varepsilon''_{c_1} \neq \varepsilon''_{c_2}$ et il n'y a pas continuité des courbes de la première détermination à la seconde. Nous avons $\varepsilon''_{c1} > \varepsilon''_{c2} > \varepsilon''_{c3}$ etc ....).

La répartition des courbes ε'' le long de la droite $\varepsilon' = \varepsilon'_c$ est logarithmique si on porte log θ en ordonnée. Le module est le même que celui de θ, mais leur progression est inverse, de telle sorte que nous pouvons écrire :

$$\log \varepsilon'' = - \log \theta + C^{te}$$

Or, pour $\theta = 1$, par définition $\varepsilon'' = \varepsilon''_c$

d'où : $$\log \varepsilon''_c = C^{te}$$

et : $$\boxed{\varepsilon'' = \frac{\varepsilon''_c}{\theta}}$$

Ainsi chaque abaque correspondant à une épaisseur et une détermination données, sera caractérisé par une valeur :

$$\varepsilon_c = \varepsilon'_c - j\,\varepsilon''_c$$

(pour $\varepsilon = \varepsilon_c$, $\theta = 1$; il n'y a pas d'onde réfléchie).

Autour de la valeur $\varepsilon' = \varepsilon'_c$, les courbes ε' sont sensiblement équidistantes et nous aurons donc, au centre de chaque abaque, une répar-

tition conforme au schéma suivant (Figure 8).

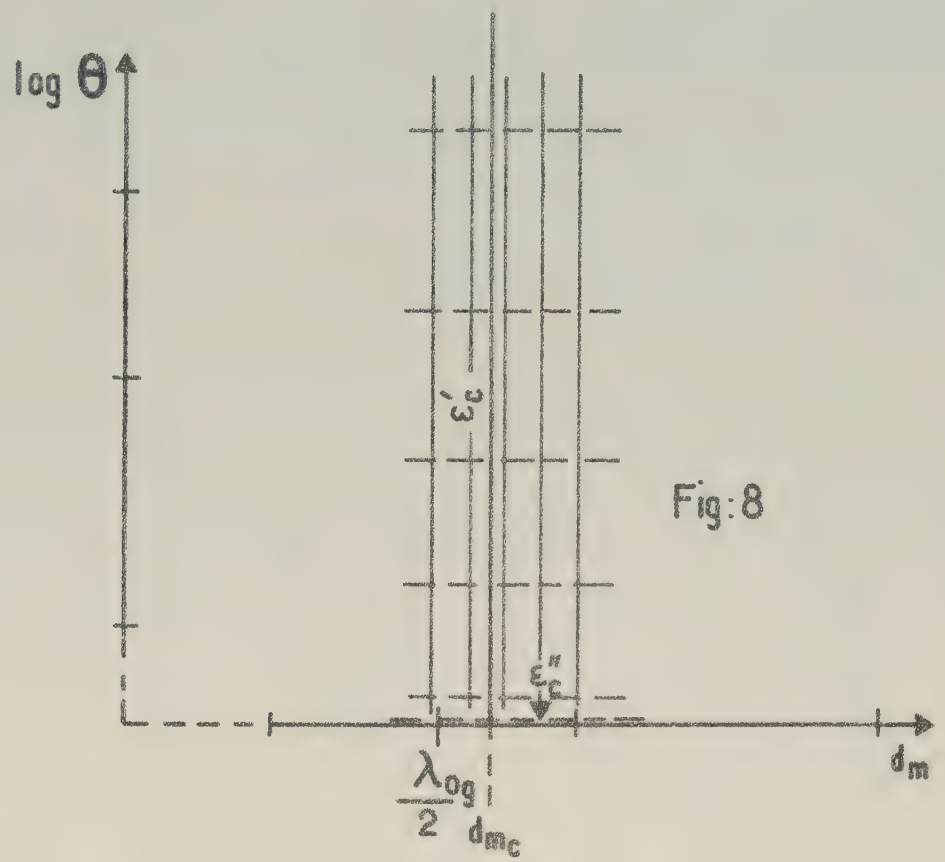


Fig:8

Ainsi, connaissant ε''_c et la répartition des courbes ε' autour de ε'_c , on peut immédiatement établir la partie centrale d'un abaque.

Puisque les courbes ε' sont dans cette zone des droites parallèles à l'axe des ordonnées (sauf pour de très faibles T.O.S.), il suffira de connaître la répartition des courbes, pour un T.O.S. donné suffisamment grand. Il est évidemment très simple, dans ces conditions,de choisir $\theta \to \infty$. Nous verrons plus loin, comment, en pratique, nous avons pu tirer profit de cette observation. Notons, tout de suite, que ce quadrillage central permet, en quelque sorte, de séparer la mesure de ε' et de ε''.

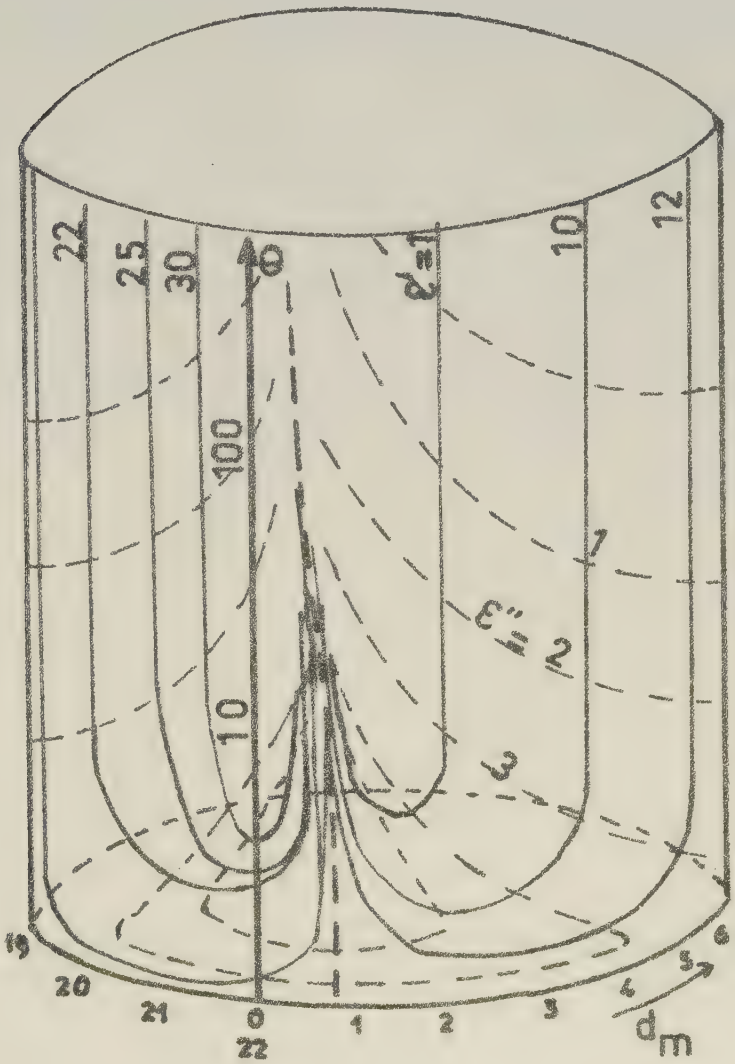
C. - Représentation cylindrique. -

La représentation plane qui paraît satisfaisante pour de faibles

ε' ne permet pas de bien visualiser l'expression générale (3) pour de forts ε''. Nous avons alors imaginé une représentation cylindrique qui se déduit, en partie, du principe du diagramme de Smith. La base du cylindre est, en effet, un cercle gradué en d_m, de 0 à $\lambda_g/2$. L'axe des θ est perpendiculaire au plan du cercle.

Avec cette représentation, nous avons continuité des courbes ε'' et un agencement continu et logique des courbes ε'.

La Figure 9 représente un schéma d'une telle représentation.



e = 2,00 mm

Fig : 9

On voit, sur ce schéma, ce que représente une détermination. Il faudrait un cylindre pour chacune d'elles, car les zones se superposent.

Nous n'avons pas, dans la pratique, réalisé et utilisé ce mode de représentation, en définitive, encombrant et peu commode.

III-3 - ETUDE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR, DANS LE CAS PARTICULIER $\varepsilon'=0$; $\theta \to \infty$.-

L'étude générale, à épaisseur donnée, nous a montré l'intérêt de connaître la répartition des courbes $\varepsilon' = Cte$ pour $\varepsilon'' = 0$, ($\theta \to \infty$). Comme nous l'avons vu, ces courbes sont parallèles à l'axe des θ. De l'expression générale, on obtient, dans ce cas particulier, l'expression :

$$\operatorname{tg} 2\pi e \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\lambda_o^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}} = \lambda_g \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi d_m}{\lambda_g}\right) \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\lambda_o^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}$$

d_m représente l'abscisse pour θ infini de la courbe ε'. On effectue le calcul en posant :

$$Q = 2\pi \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\lambda_o^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}$$

et

$$R = \frac{2\pi}{\lambda_g}$$

ce qui permet d'écrire :

$$e = \frac{1}{Q} \operatorname{arc\,tg}\left[\frac{Q}{R} \cdot \operatorname{tg}\left(R.d_m\right)\right]$$

Représentées dans le système d'axe e, d_m, les courbes $\varepsilon' = C^{te}$ ont l'allure présentée Figure 10.

Sur ce diagramme, en traçant une horizontale d'ordonnée e, nous avons les abscisses (d_m) des courbes $\varepsilon' = C^{te}$ des abaques généraux dans la zone $\theta \to \infty$.

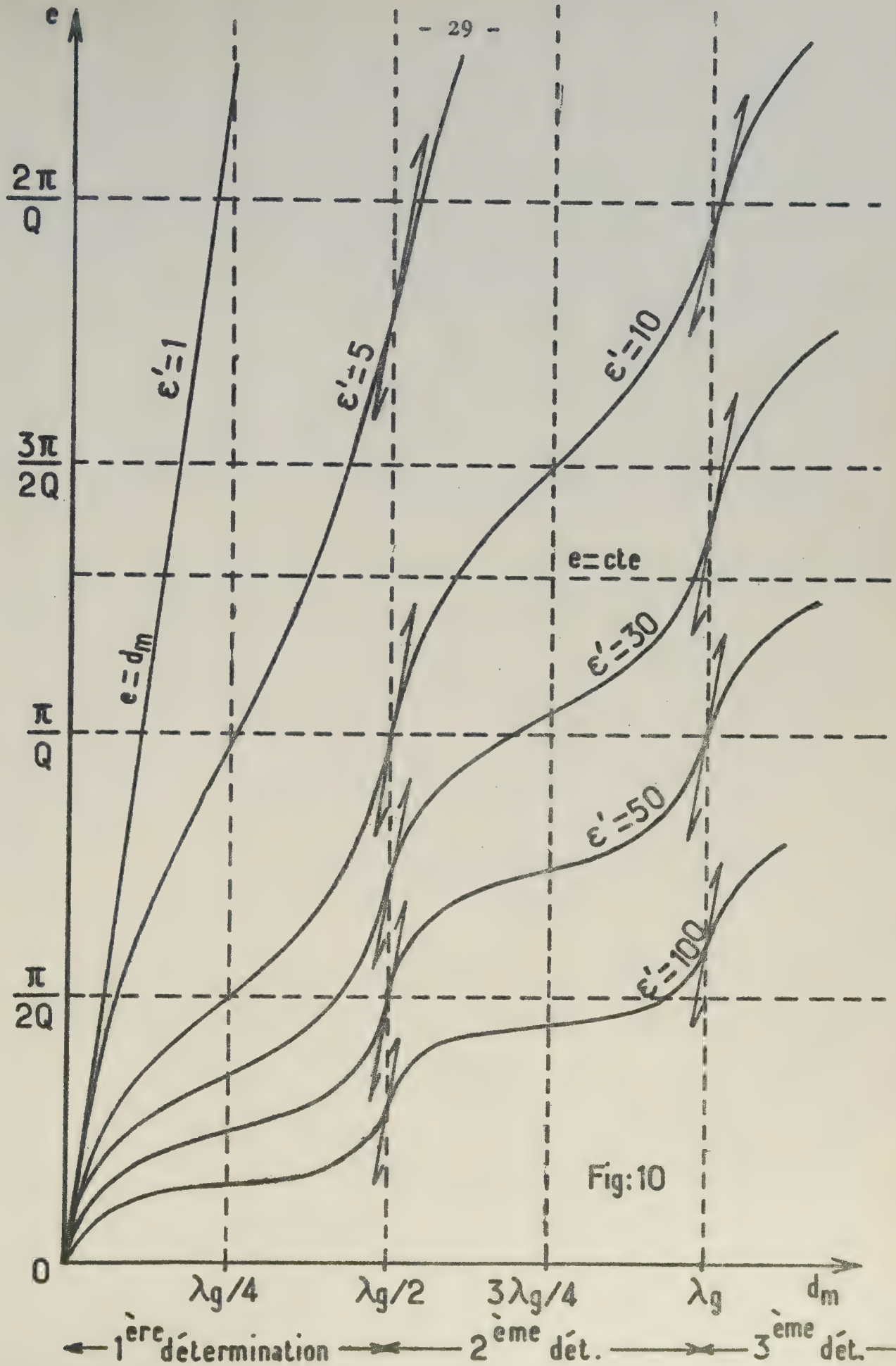

e
2π/Q
3π/2Q
π/Q
π/2Q
0
ε'=1
ε'=5
ε'=10
ε'=30
ε'=50
ε'=100
e=cte
e=dm
λg/4
λg/2
3λg/4
λg
dm
1ère détermination
2ème dét.
3ème dét.

Fig:10

Comme nous le verrons au chapitre suivant, nous n'avons tracé que la partie centrale voisine de d_{m_c} . Nous avons fait figurer, sur ces diagrammes, la valeur de d_{m_c} pour chaque épaisseur.

Le calcul de d_{m_c} s'effectue en écrivant que $\varepsilon' = \varepsilon'_c$ et $\varepsilon'' = 0$.

$$d_{m_c} = \frac{\lambda_g}{2\pi} \text{ arc tg } \frac{\text{tg } 2\pi\, e \sqrt{\dfrac{\varepsilon'_c}{\lambda_o^2} - \dfrac{1}{\lambda_c^2}}}{\lambda_g \left[\dfrac{\varepsilon'_c}{\lambda_o^2} - \dfrac{1}{\lambda_c^2} \right]}$$

mais il faut, au préalable, déterminer ε'_c et ε''_c , en fonction de l'épaisseur.

III - 4 - DETERMINATION DE ε'_c ET ε''_c POUR DIVERSES EPAISSEURS e . -

Si , dans l'expression générale (3) nous écrivons $\theta = 1$, nous avons $\varepsilon' = \varepsilon'_c$; $\varepsilon'' = \varepsilon''_c$ et l'expression devient :

$$\frac{\text{th } 2\pi\, e \sqrt{\dfrac{1}{\lambda_c^2} - \dfrac{\varepsilon'_c - j\,\varepsilon''_c}{\lambda_o^2}}}{2\pi\, e \sqrt{\dfrac{1}{\lambda_c^2} - \dfrac{\varepsilon'_c - j\,\varepsilon''_c}{\lambda_o^2}}} = -\,j\,\frac{\lambda_g}{2\pi\, e}$$

En utilisant le même mode de calcul que dans le cas général, nous obtenons ici :

$$g = \frac{V \text{ sh } 2U - U \sin 2V}{\text{ch } 2U - \cos 2V} = \frac{2\pi\, e}{\lambda_g} \qquad \text{(a)}$$

$$b = \frac{U \text{ sh } 2U + V \sin 2V}{\text{ch } 2U - \cos 2V} = 0 \qquad \text{(b)}$$

et finalement :

$$\varepsilon'_c = (V^2 - U^2)\left(\frac{\lambda_o}{2\pi e}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_c}\right)^2 \qquad (c)$$

$$\varepsilon''_c = 2\,UV\left(\frac{\lambda_o}{2\pi e}\right)^2 \qquad (d)$$

Pour résoudre ce système à deux paramètres U et V, nous avons utilisé comme entrée : V , sachant,d'après l'abaque de LEBRUN {12},que pour b = 0 , U est voisin de 0,mais surtout que V est voisin de $(2n - 1)\,\pi/2$ (n : ordre de la détermination). Nous avons donné à V des valeurs très voisines de $(2n - 1)\,\pi/2$.

De l'équation (b) b = 0, nous obtenons U de V. A l'aide de U et V , il est alors possible de calculer g puis e , grâce à (a).

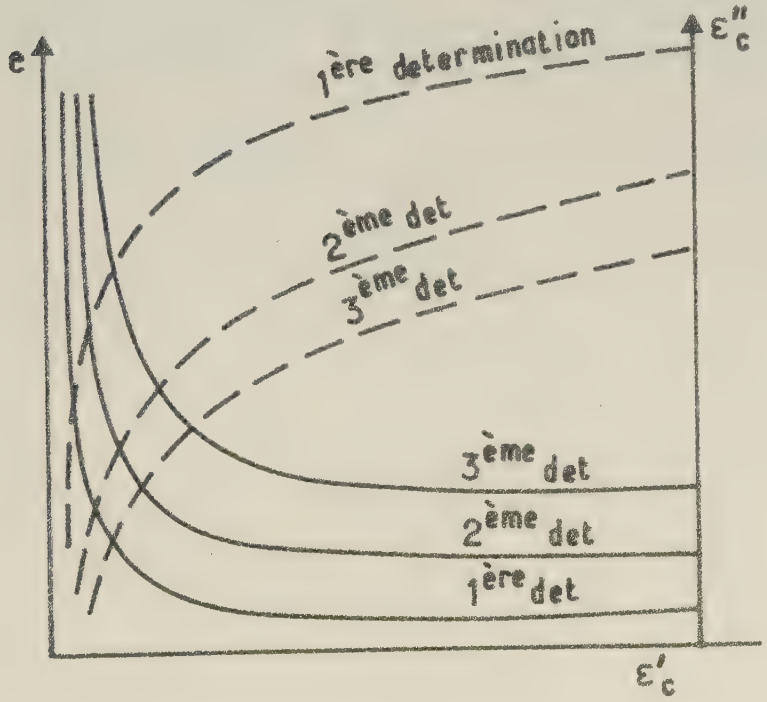


Fig:11

Enfin, à l'aide de U, V et e, on obtient directement ε'_c et ε''_c avec les relations (c) et (d). Ces calculs nous ont permis de tracer les courbes :

$$e = f(\varepsilon'_c)$$

$$\varepsilon''_c = f(\varepsilon'_c)$$

Nous les avons tracées pour les premières déterminations (Figure 11). Elles ont l'allure présentée sur le schéma de la Figure 11. Nous en verrons l'utilisation et l'intérêt au chapitre suivant.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE IV

PRESENTATION ET UTILISATION DES NOUVEAUX ABAQUES

IV-1 - ABAQUES DE DETERMINATION GENERALE (θ , d_m) => (ε' , ε''){14}{15}. -

A) Présentation.

Comme nous l'avons dit précédemment, la fréquence est fixée à 9 455 MHz. Pour les guides utilisés, nous avons :

$$\lambda_c = 45{,}72 \text{ mm}$$

et la longueur d'onde guidée est donc : $\lambda_g = 44$ mm. Mais, cette fréquence n'est pas limitative. La fréquence pour l'application des diagrammes est simplement fixée par la longueur d'onde de coupure. Nous donnons, à la fin de ce chapitre, les correspondances nécessaires.

Nous avons choisi la première détermination et les épaisseurs des échantillons afin de couvrir une échelle de permi tivité suffisamment étendue, tout en conservant une précision convenable.

Dans le tableau suivant, nous donnons les épaisseurs choisies, les limites du tracé des courbes, et les zones utilisables de mesures pour ε'.

épaisseur e (mm)	limite du tracé ε'	limite du tracé ε''	zone utilisable en ε'
5,50	$1 < \varepsilon' < 8$	$0{,}01 < \varepsilon'' < 2$	$1 < \varepsilon' < 6$
3,00	$1 < \varepsilon' < 20$	$0{,}02 < \varepsilon'' < 8$	$5 < \varepsilon' < 11$
2,00	$1 < \varepsilon' < 40$	$0{,}03 < \varepsilon'' < 15$	$10 < \varepsilon' < 25$
1,00	$1 < \varepsilon' < 120$	$0{,}10 < \varepsilon'' < 30$	$20 < \varepsilon' < 120$

Nous avons utilisé la représentation semi-logarithmique, en portant log Θ en ordonnée et d_m en abscisse. Pour log Θ , nous nous sommes bornés à trois modules ; l'échelle choisie est celle de la règle à calcul

1 module ∿ 250 mm

En abscisse, d_m est porté en échelle linéaire graduée de 0 à 22(mm). Sur les Figures 12 et 13, nous donnons la reproduction des abaques correspondant aux épaisseurs 3 mm et 1 mm.

Pour des permittivités supérieures à 120, il suffirait de prendre une épaisseur d'échantillon inférieure à 1 mm. On pourrait ainsi envisager un abaque tracé pour une épaisseur de 0,8 ou 0,5 mm. Mais la réalisation mécanique des échantillons devient très difficile. La limite de 120 que nous nous sommes imposée est très suffisante, dans la plupart des cas.

B) Détermination d'une permittivité complexe totalement inconnue.

On commence toujours par confectionner un échantillon d'épaisseur 1 mm.

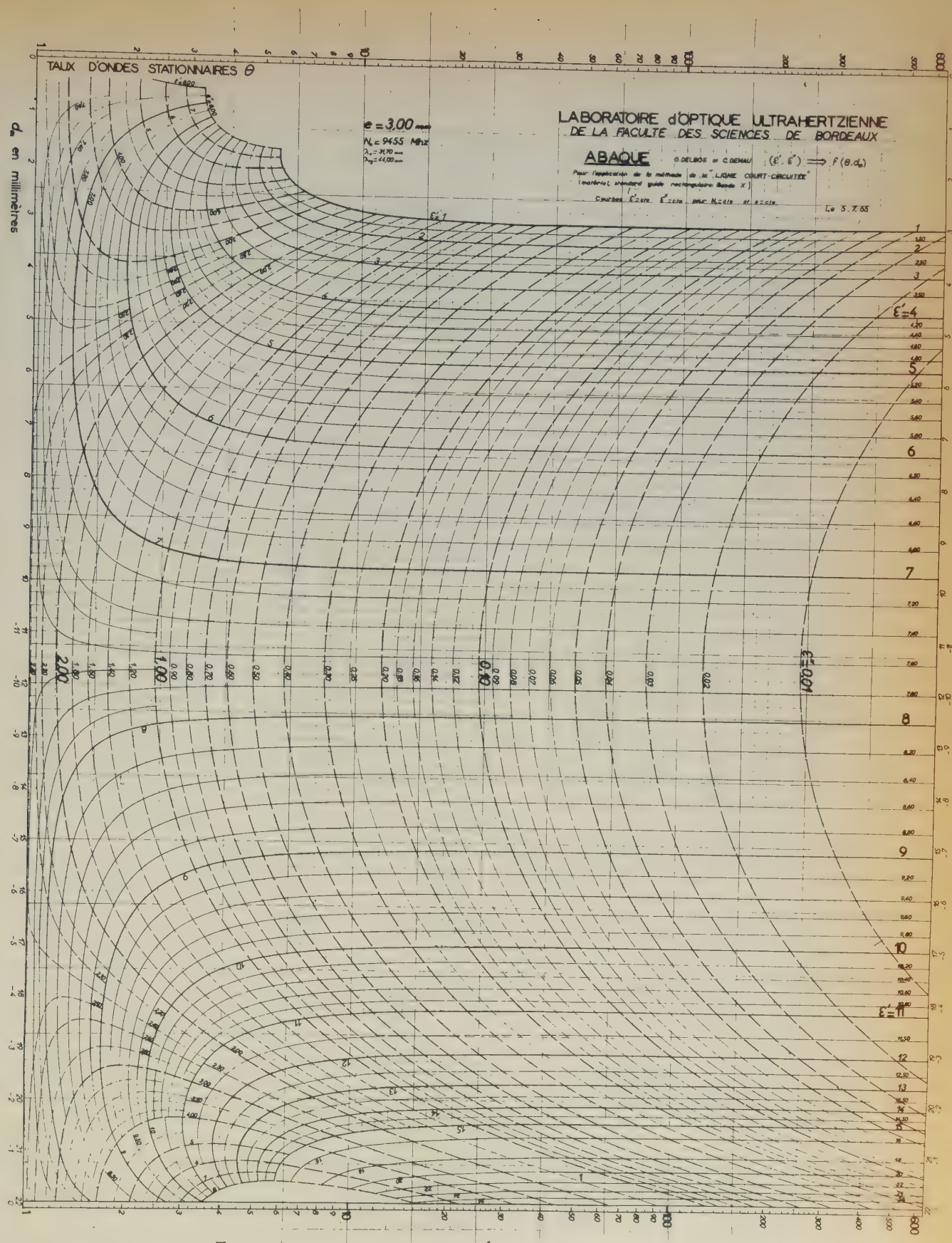
La plupart des permittivités ε' étant inférieures à 120 , avec l'abaque correspondant à cette épaisseur, il n'y a plus de levée d'indétermination, à proprement parler.

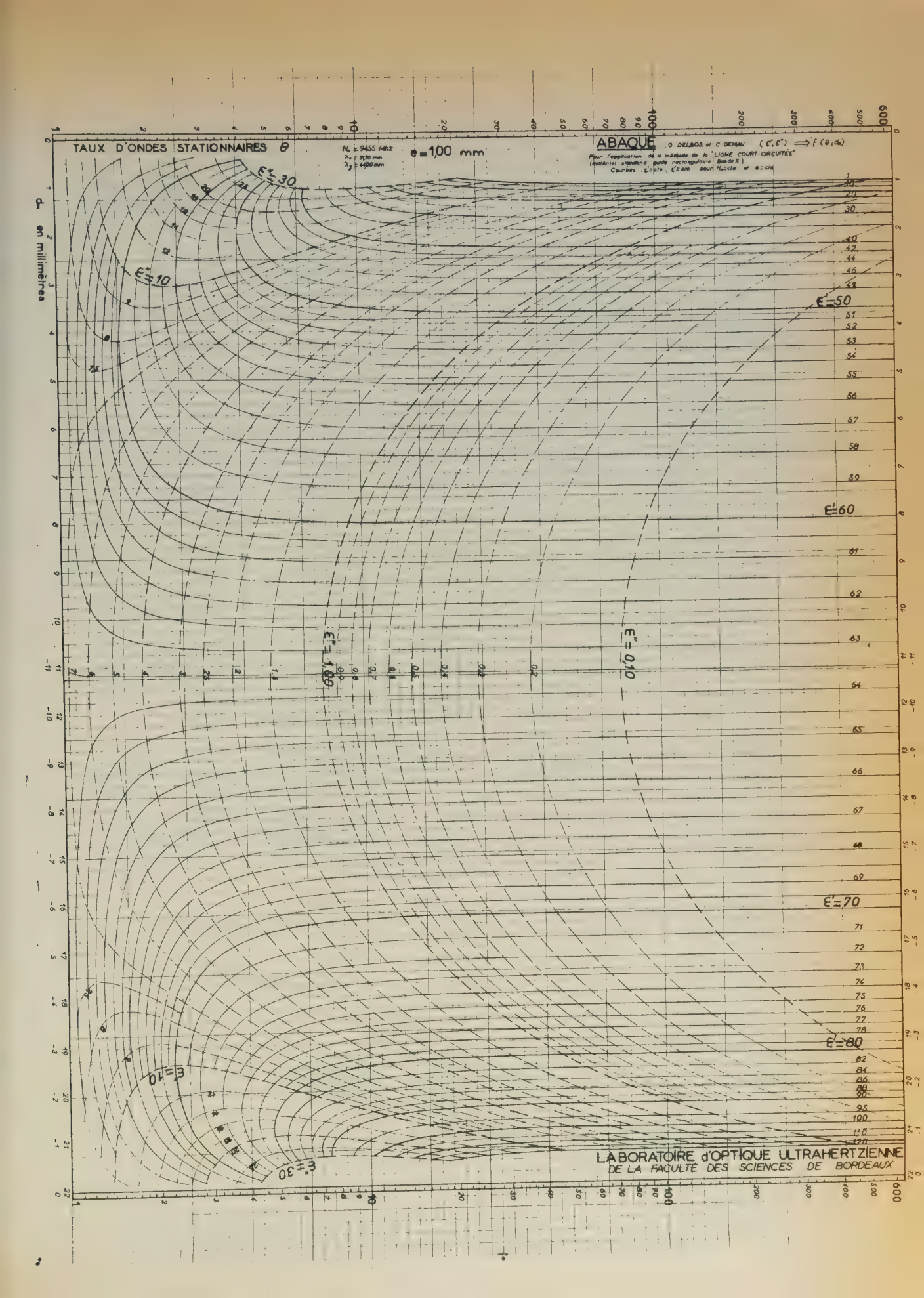
Les relevés du T.O.S. (Θ) et du déplacement d_m sont portés respectivement en ordonnée et en abscisse ; le point figuratif permet de déterminer directement ε' et ε".

Si la valeur de ε' est inférieure à 25, la précision est insuffisante et il faut utiliser un échantillon d'épaisseur supérieure ; avec cette première mesure, on peut cependant apprécier l'ordre de grandeur de ε' et on confectionne alors un échantillon d'épaisseur telle que sur l'abaque correspondant , le point représentatif soit situé dans la zone de précision convenable.

Les courbes ε',pour les valeurs comprises entre 1 et 10,sont très tassées sur l'abaque " 1 mm" ; ainsi, il ne sera pas toujours possible dès la première mesure, de préciser exactement la valeur de ε' . La mesure, avec la seconde épaisseur, risque donc encore d'être imprécise ; il sera peut-être nécessaire de refaire un échantillon différent.

En fait, on connaît assez souvent l'ordre de grandeur de la constante diélectrique, que ce soit du fait de la nature même du matériau ou


TAUX D'ONDES STATIONNAIRES θ
d₀ en millimètres
e = 3,00 mm
N = 9455 MHz
λ = 3170 mm
λg = 44,00 mm
LABORATOIRE d'OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE
DE LA FACULTE DES SCIENCES DE BORDEAUX
ABAQUE
G.DELBOS et C.DEHAU (ε', ε'') ⟹ f(θ, d₀)
Pour l'application de la méthode de la "LIGNE COURT-CIRCUITEE"
(matériau standard guide rectangulaire Bande X)
Courbes ε'=cte ε''=cte pour N=cte et e=cte
Le 5.7.65
ε'=1
ε'=4
ε'=11
ε''=0,01
2,00
1,00
0,40


TAUX D'ONDES STATIONNAIRES θ
N = 9455 MHz
λ0 = 3170 mm
λg = 4490 mm
e = 1,00 mm
ABAQUE
G. DELBOS et C. DEMAU (ε', ε") ⟹ f (θ, ρ)
Pour l'application de la méthode de la "LIGNE COURT-CIRCUITÉE"
(matériel standard guide rectangulaire Bande X)
Courbes : ε' = cte , ε" = cte pour N = cte et e = cte
ρ en millimètres
ε'=30
ε'=10
ε'=50
ε'=60
ε'=70
ε'=80
ε"=1,00
ε"=0,10
ε"=10
ε"=30
LABORATOIRE d'OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

que ce soit simplement parce que la mesure rentre dans le cadre d'une étude de variation de permittivité. Dans ce cas, une seule épaisseur est nécessaire.

C) Détermination de la précision.

Le report autour du point représentatif, des incertitudes de mesure $\Delta\theta$ et Δd_m permet de former un rectangle d'incertitudes et d'évaluer immédiatement la précision qui résulte de ces incertitudes à la fois sur ε' et ε''.

Il ne faut pas oublier cependant que la précision dépend aussi de l'épaisseur de l'échantillon que l'on peut obtenir à ± 1/100 mm près, et des longueurs d'onde d'émission et de coupure. Mais ces incertitudes restent négligeables. De toute façon, dans les études de variations de permittivités, ces quantités restent constantes et n'interviennent quasiment plus dans l'incertitude, à côté de $\Delta\theta$ et Δd_m . Nous verrons, cependant, dans la séparation des mesures de ε' et ε'' comment nous pourrons tenir compte de l'incertitude sur e . La précision avec laquelle on obtient θ est très variable,d'abord en fonction de θ et aussi en fonction du matériel utilisé. Le déplacement d_m est connu, en moyenne, avec une incertitude voisine de 0,05 mm. Mais , il est possible, en apportant beaucoup de soin aux mesures, d'atteindre 0,01 mm, si le T.O.S. n'est pas trop faible.

D) Cas particulier des très fortes pertes.

Les limites que nous nous sommes imposées pour le tracé des abaques ne permettent pas d'atteindre des permittivités "complexes" ε'' supérieures à 30. Il existe cependant des liquides pour lesquels ε'' dépasse 30 à certaines températures. C. DEMAU s'est donc trouvé dans l'obligation de compléter l'abaque "1 mm " au delà de $\varepsilon'' = 30$. Nous donnons,(figure 14) ce complément d'abaque qui permet d'atteindre des permittivités complexes ε'' de 80.

IV - 2 - ABAQUES POUR LA DETERMINATION PRECISE ET SEPAREE DE ε' ET ε'' . -

A - Introduction.

L'étude de la fonction générale a permis de constater qu'autour de la verticale $d_m = d_{m_c}$, l'abaque $[(\theta , d_m) \Rightarrow \varepsilon' , \varepsilon'']$ se présentait, pour des T.O.S. suffisamment élevés (supérieurs à 3), de la manière suivante :

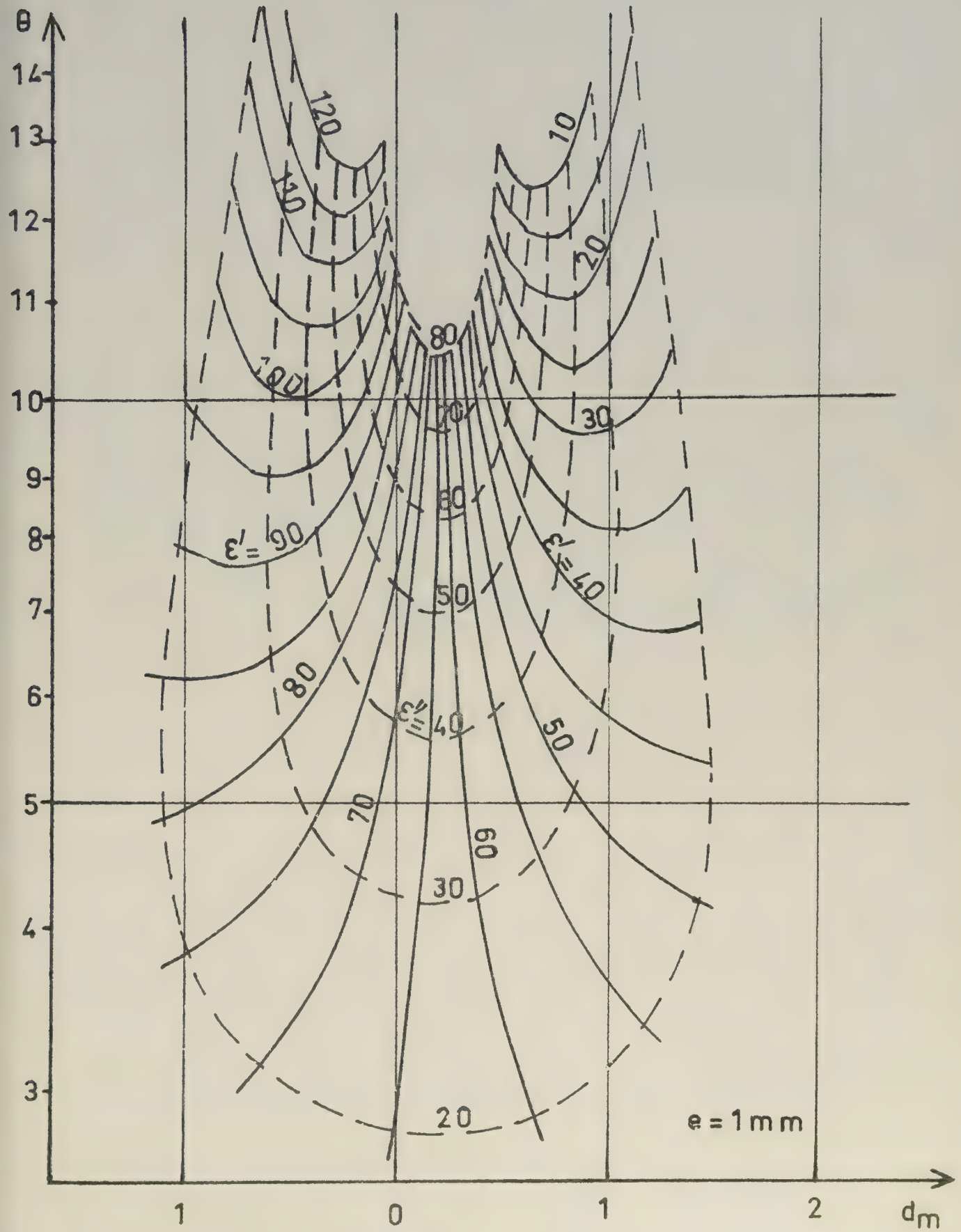

θ
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
ε'=90
ε'=40
e = 1 mm
1
0
1
2
dm

Fig:14

- courbes ε' , droites parallèles à l'axe θ et équidistantes ,

- courbes ε'' perpendiculaires aux précédentes, assimilables à des segments de droites (pour un petit écart en d_m autour de d_{m_c}) et réparties logarithmiquement, avec le même module que log θ porté en ordonnée , mais en raison inverse.

Cette partie des abaques correspond à une zone précise car les courbes ε' = Cte et ε'' = Cte y sont les plus espacées. De plus ε' est évalué à partir de d_m et ε'' à partir de θ . Leurs mesures s'y trouvent donc séparées et indépendantes.

Les quatre abaques que nous avons tracés à la première détermination{14,15} ont bien été choisis pour permettre une mesure correcte de toutes les permittivités de 0 à 120. Mais il en aurait fallu un nombre beaucoup plus grand pour que toutes les permittivités puissent être déterminées avec le maximum de précision, c'est-à-dire pour que chaque courbe se trouve au voisinage du centre d'un abaque.

Toutes ces observations nous ont conduit à envisager la possibilité de représenter rapidement le centre des abaques correspondant à toutes les épaisseurs. Rappelons qu'il faut connaître, pour déterminer la zone centrale d'un abaque correspondant à une épaisseur donnée :

- la répartition des courbes $\varepsilon' = C^{te}$ autour de $\varepsilon' = \varepsilon'_c$; elle est la même pour tous les $\theta > 3$. On a donc choisi $\theta \to \infty$.
- la permittivité complexe $\varepsilon'_c - j\,\varepsilon''_c$
- l'abscisse d_{m_c} de la courbe ε'_c .

B - Abaques pour la détermination précise de ε'

1) Présentation

Nous avons tracé {15}les courbes $e = f(d_m)$ pour diverses valeurs de ε' , pour $\varepsilon'' = 0$, conformément aux calculs présentés au chapitre précédent. Mais nous n'avons tracé que la partie utile de ces courbes, c'est-à-dire pour des valeurs de d_m voisines de d_{m_c}.

Dans chaque cas, nous avons fait figurer la courbe $e = f(d_{m_c})$; nous avons choisi la position de l'écart Δd_m , en cherchant à centrer le plus possible d_{m_c} dans Δd_m . L'intersection de cette courbe avec le

réseau donne ε'_c . La Figure 15 est une reproduction de ces courbes pour la seconde détermination. Mais nous les avons également tracées pour la première et la troisième détermination.

2) Utilisation

Soit ε'_1 la valeur supposée ou imprécise de la permittivité d'une substance. Cette valeur a , par exemple, pu être déterminée dans une zone imprécise des abaques généraux.

Sur la courbe $e = f(d_{m_c})$, on lit l'épaisseur e_s qu'il conviendrait de prendre pour se trouver en plein centre des diagrammes. Cette épaisseur est, évidemment, elle-même imprécise. On effectue la mesure de d_m avec cette épaisseur.

Si le point est dans la zone tracée, on lit directement ε' et la mesure est terminée.

Si le point représentatif est en dehors de l'abaque, on peut par extrapolation, et compte tenu de l'allure générale des courbes, au delà des zones tracées, évaluer l'épaisseur qu'il faut obtenir pour se trouver au centre.

On refait donc un échantillon avec cette épaisseur. Si on travaille avec soin, on tombe toujours dans la zone du tracé et on lit ε'. Dans le but de déterminer ensuite ε'' , on peut être appelé à refaire un échantillon pour se trouver le plus près possible de la courbe $e = f(d_{m_c})$.

Dans la pratique, lorsque ces expériences sont réalisées sur des échantillons solides, on commence toujours par prendre une épaisseur nettement supérieure, afin de pouvoir arriver, dans la zone de mesure, par diminution progressive (par usure) de e .

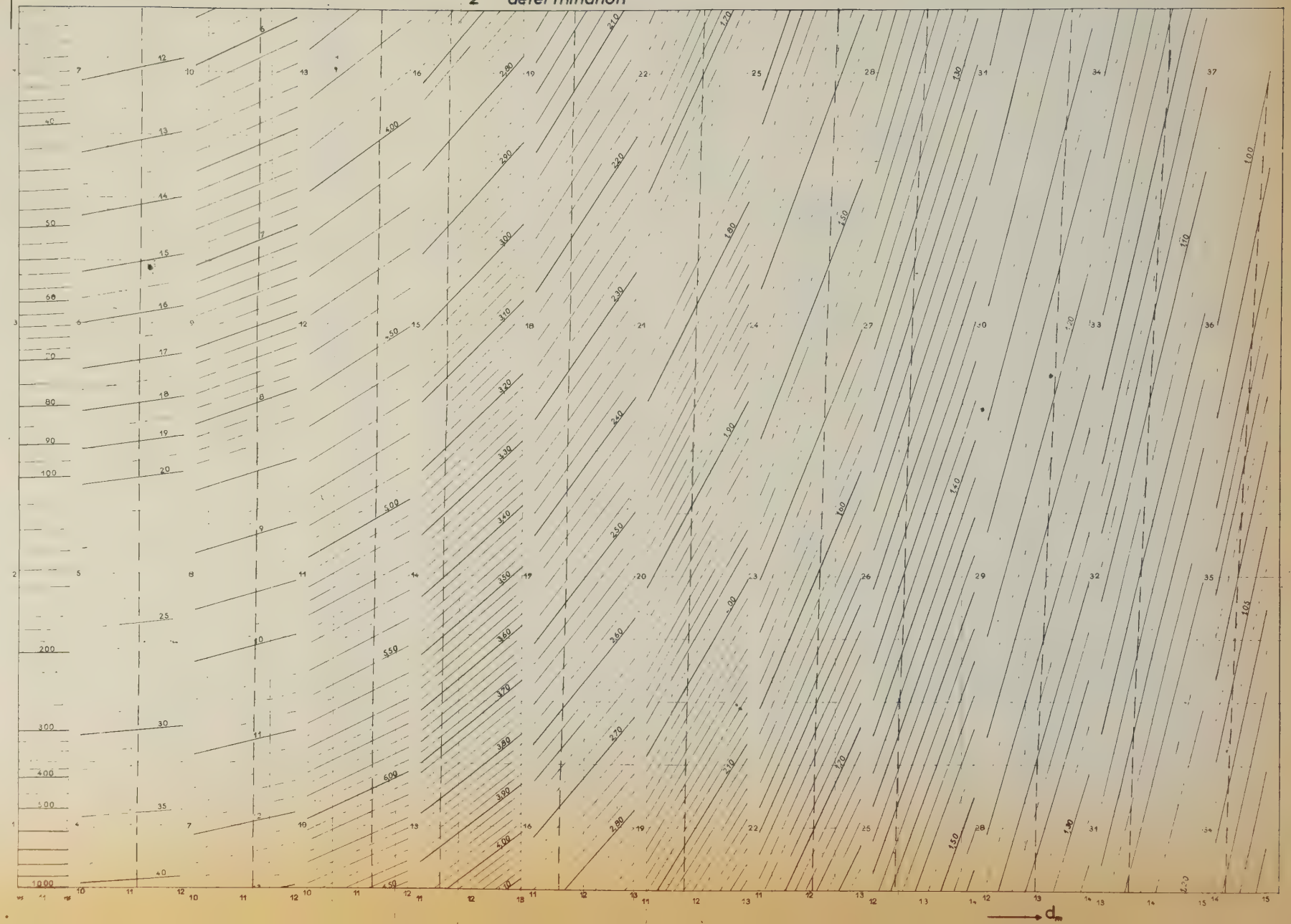
Ces opérations sont effectuées à la première détermination puis à la seconde, à la troisième...On augmente, à chaque fois, la précision. Au delà, on finit cependant par être limité par la qualité de l'usinage (de la hauteur, en particulier).

3) Précision

Si, comme dans le cas général, on ne tient pas compte des erreurs sur la fréquence , la longueur d'onde de coupure et la hauteur de l'échantillon (grandeurs constantes), on déduit immédiatement l'incertitude de

COURBES $e = f(d_m)$ pour $\varepsilon' = cte$, $\varepsilon'' = 0$

2e détermination



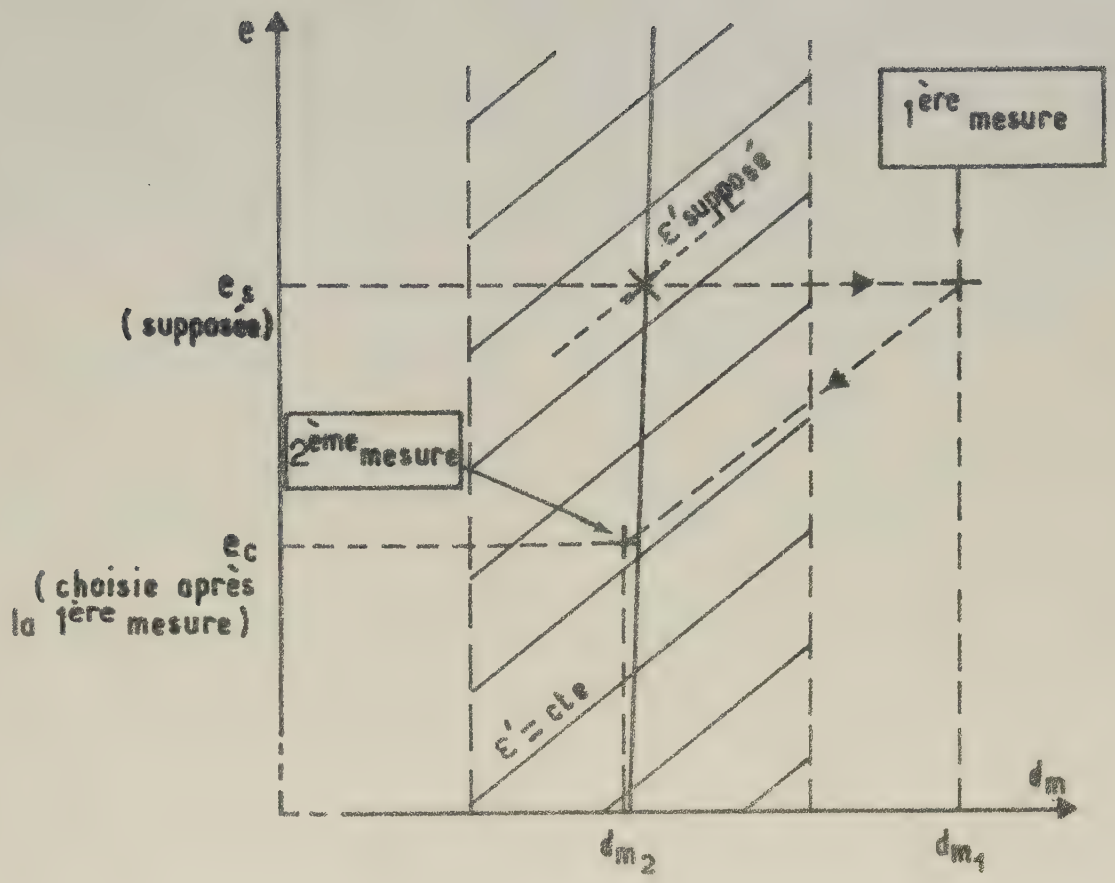


Fig: 16

détermination de ε' en formant le rectangle d'incertitude sur l'abaque qui a pour dimension ici Δe et Δd_m :

$$\Delta e = \pm 0{,}01 \text{ mm}$$

$$\Delta d_m = \pm 0{,}05 \text{ mm}$$

Ce rectangle a les mêmes dimensions, quelle que soit la détermination ; il est visible que plus l'ordre de la détermination est élevé ,

meilleure est la précision, puisque les courbes $\varepsilon' = Cte$ sont de plus en plus espacées. Il ne faut pas oublier cependant que dans l'évaluation de cette incertitude, on ne tient pas compte de la hauteur de l'échantillon qui doit être parfaitement ajustée. Bien entendu, dans le cas de liquides, cette dernière erreur n'intervient pas.

C - Abaques pour la détermination précise de ε''.

1) Présentation

C'est le diagramme présenté à la fin du chapitre précédent et qui permet de relier entre eux ε'_c , ε''_c et e.

Nous avons tracé {15} les courbes $e = f(\varepsilon'_c)$ et $\varepsilon''_c = f(\varepsilon'_c)$ pour les dix premières déterminations sur un même diagramme unique. Nous avons porté ε'_c en abscisse . L'échelle de e en ordonnée est linéaire, mais l'échelle de ε''_c est logarithmique.

Un premier diagramme couvre l'échelle en ε'_c de 1 à 25. Un second permet d'aller de 25 à 125. Nous avons reproduit le second diagramme Figure 17.

2) Utilisation

A l'aide de ce diagramme, connaissant l'ordre de grandeur de ε', on peut immédiatement déterminer l'épaisseur de l'échantillon qui doit permettre d'avoir un d_m égal ou voisin de d_{m_c} . De toute façon, on commence toujours par prendre une épaisseur légèrement supérieure puis on la diminue petit à petit, comme nous l'avons dit précédemment.

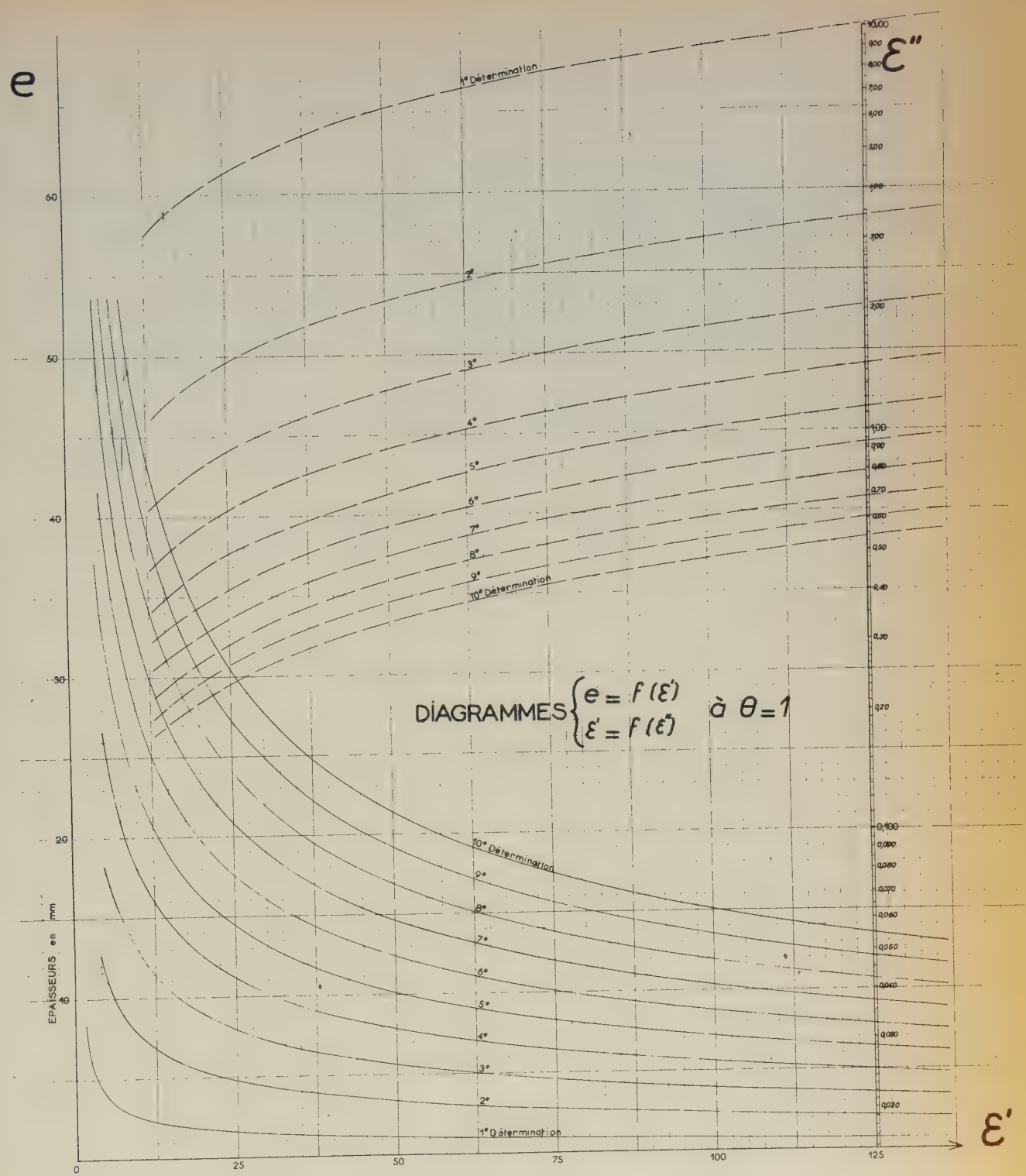
Dès que nous avons un d_m voisin ou égal à d_{m_c}, nous nous trouvons au centre de l'abaque qui correspond à l'épaisseur de l'échantillon. Nous pouvons donc écrire :

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon''_c}{\theta}$$

soit : $\log \varepsilon'' = \log \varepsilon''_c - \log \theta$.

Mais nous avons, par simple lecture, $\log \varepsilon''_c$ sur le diagramme. Il nous suffit donc de retrancher $\log \theta$ pour obtenir $\log \varepsilon''$.

Nous avons pris soin de prendre pour ε'' une échelle logarithmique de même module que celle de la règle à calcul. Ainsi, la détermination


e
ε''
ε'
1° Détermination
2°
3°
4°
5°
6°
7°
8°
9°
10° Détermination
DIAGRAMMES { e = f (ε') ε' = f (ε'') à θ = 1
EPAISSEURS en mm
0
25
50
75
100
125
10
20
30
40
50
60

de ε'' à partir de la connaissance de ε''_c et de la mesure de θ s'opère de la manière suivante :

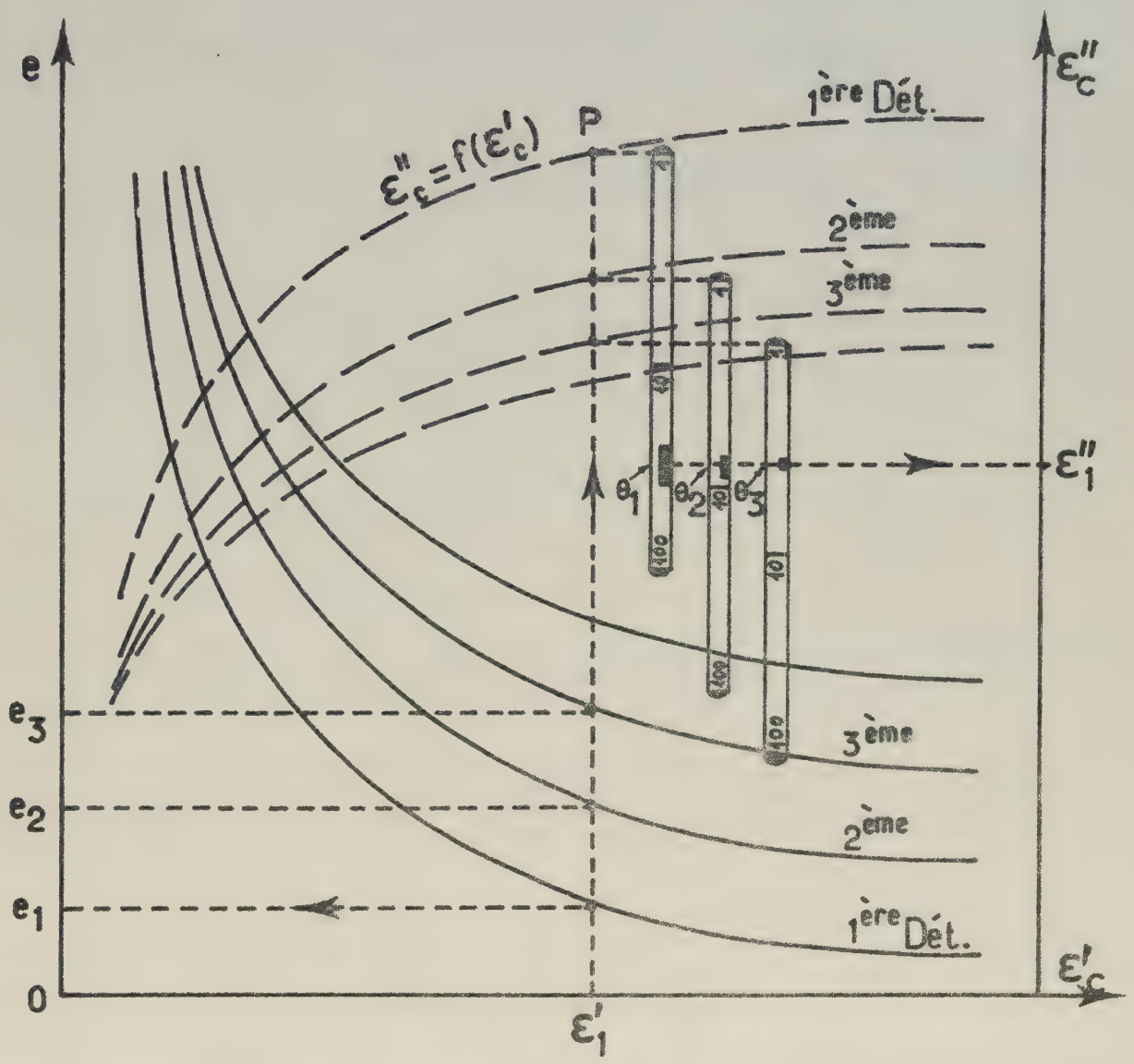
- la verticale $\varepsilon'_c = \varepsilon'_1$ rencontre la courbe $\varepsilon''_c = f(\varepsilon'_c)$ en un point P. En plaçant en ce point le 1 de l'échelle logarithmique de la règle à calcul, mais en le dirigeant en sens inverse de l'échelle ε', on porte θ (en distance log θ). On lit alors la valeur ε''.

Sur la Figure 18 nous donnons un exemple qui montre le mode d'utilisation dans divers cas. Nous avons fait figurer schématiquement les incertitudes de mesure de θ pour bien montrer l'intérêt de ce diagramme qui est double.

- il permet de contrôler la mesure des T.O.S. puisque, quelle que soit la détermination, on doit toujours trouver la même valeur pour ε'' (Figure 18).

- il permet d'affiner la mesure de ε'', lorsque ce dernier est faible (Figure 23, Chapitre VI).

-:-:-:-:-:-



Utilisation des diagrammes
$e = f(\varepsilon'_c)$, $\varepsilon''_c = f(\varepsilon'_c)$.

Fig. 18

CHAPITRE V

DESCRIPTION SOMMAIRE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'appareillage (bande X) utilisé est un banc de mesures hyperfréquences, réalisé avec des éléments PHILIPS et A.M.E.P. . Il a été élaboré, petit à petit,au Laboratoire.

Nous ne donnerons ici qu'une description sommaire du banc tel que nous l'avions au moment du tracé des abaques et des premières applications. Depuis, C. DEMAU {16}{17} a perfectionné ce montage conformément aux études réalisées avec les abaques et pour l'application à des mesures précises de solides et de liquides en fonction de la température.

Le montage présenté Figure 19 comprend essentiellement trois parties : la source hyperfréquence, le dispositif de mesure d'impédance et la cellule porte-échantillon.

V-1 - LA SOURCE HYPERFREQUENCE. -

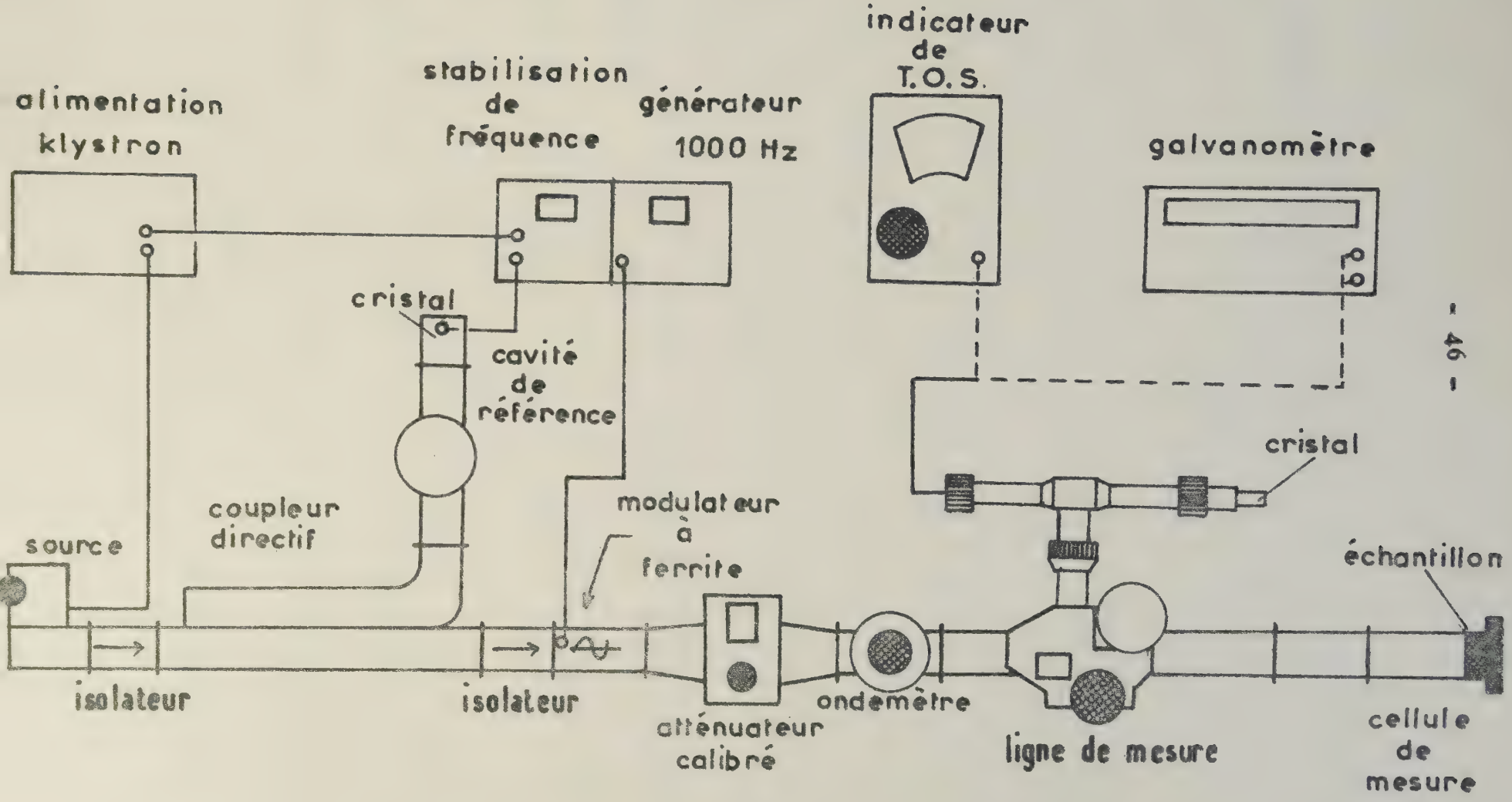
Nous incluons, dans cette appellation , la source proprement dite, les dispositifs de mesure, de stabilisation de fréquence, ainsi que l'atténuateur.

Le klystron est du type 2 K 25, monté sur boîtier A.M.E.P. . Il est solidaire d'un élément de guide droit dans lequel plonge l'antenne d'émission. Les tensions de fonctionnement sont fournies par une alimentation stabilisée A.M.E.P.

Ce klystron devant émettre à fréquence fixe, il était indispensable de réaliser une stabilisation. Les fluctuations sont dues à des variations thermiques ou des variations de tension du secteur, l'alimentation n'étant pas, en fait, suffisamment stabilisée.

Un moyen d'obtenir une bonne stabilisation en fréquence est d'agir sur la tension réflexe . C'est le principe du montage, réalisé par JUNG {18} en 1960 , déduit lui-même d'une stabilisation du spectromètre Varian {19}.

C. DEMAU {17} a réalisé deux stabilisations du même type,sur un schéma de cablage que lui a fourni M. SARDOS {20} qui venait lui-même d'en réaliser une avec la collaboration de M. ROYAUD. L'unea servi à ce montage, l'autre au montage en cavité résonnante, présenté plus loin.



DISPOSITIF EXPERIMENTAL Fig: 19

Je renvoie aux différents auteurs cités et plus particulièrement aux thèses de Y. SERVANT {38} , C. TERRET {39} et C. DEMAU {17} , pour tout ce qui concerne ces stabilisations.

La stabilité obtenue en fréquence est environ de 10^{-6} :

$$\frac{\Delta f}{f} = 10^{-6}$$

On ne tient pas compte, dans cette évaluation, des fluctuations de fréquence dues aux déformations de la cavité de référence par variations thermiques. De toute façon,l'instabilité constatée, pour les diverses températures ambiantes, est toujours faible , devant les autres incertitudes.

La cavité de référence, en laiton massif, est cylindrique et résonne dans le mode TE_{011} . Elle est décrite, en détail, par Cl. MARZAT {21} . Elle a été calculée, pour résonner à la fréquence de 9 455 MHz.

Des fonds mobiles, par vissage, permettent de l'adapter très exactement à cette fréquence.

Cette cavité se trouve montée en dérivation sur la ligne,grâce à un coupleur directif PHILIPS, de facteur de couplage 10 dB . Deux isolateurs placés de part et d'autre du coupleur directif, isolent la source et la stabilisation du reste du montage.

Pour pouvoir utiliser éventuellement un indicateur de T.O.S., un modulateur à ferrite, alimenté par un générateur à 1 000 Hz,suit immédiatement.

Un atténuateur PHILIPS étalonné (type PP 4I50 X) à lecture directe, permet de régler la puissance. Enfin, un ondemètre de la même marque permet le contrôle de la fréquence (type PP 4300 X).

V - 2 - DISPOSITIF DE MESURE DES IMPEDANCES. -

Il comprend d'abord, une ligne de mesure PHILIPS (type PP 4385 X). Un comparateur de précision associé au chariot permet des mesures de très faibles déplacements (2 microns) et des T.O.S. très élevés.

Cette ligne de mesure est associée, soit à un galvanomètre, soit à un indicateur de T.O.S. (FERISOL , type AG 201). Dans ce dernier cas, l'onde haute fréquence doit être modulée à 1 000 Hz.

V - 3 - CELLULES DE MESURE. -

Les toutes premières cellules, pour les solides,étaient de simples

éléments de guides d'ondes à l' extrémité desquels on plaçait l'échantillon et le court-circuit. Très vite, de telles cellules se sont avérées mécaniquement imparfaites et l'idée de confectionner des cellules, dans la masse, s'est imposée. Pour une bonne définition de la température, une première série de cellules ont été fabriquées dans un bloc de laiton, puis percées pour obtenir à l'intérieur une circulation de fluide d'un bain thermostaté. Ces cellules en laiton ont pu permettre des mesures à une température stabilisée à 20° C.

Pour faire varier la température, il était évidemment indispensable de fabriquer des cellules en matériaux indilatables ; c'est ce que C. DEMAU a fait réaliser. Je renvoie à sa thèse {17} pour leurs descriptions détaillées. Je dirai simplement que ces cellules ont été conçues pour des mesures de permittivités complexes de liquides. Elles sont en alliage binaire Fe - Ni à 42 % de nickel (N 42). C'est un acier inoxydable. Elles ont été argentées intérieurement et elles sont fermées à l'aide de lames demi-ondes, en silice fondue, parfaitement calibrées. Comme les cellules de laiton, elles sont percées pour permettre la circulation du fluide d'un bain thermostaté.

Le court-circuit en bronze qui ferme l'extrémité de la cellule est lui aussi percé et thermostaté par la même circulation.

-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE VI

APPLICATIONS - (METHODE DU COURT-CIRCUIT)

VI - 1 - CORRECTION DES MESURES DES T.O.S. -

A - Principe.

Une des premières applications que nous nous sommes proposés est la détermination d'une même permittivité complexe avec plusieurs épaisseurs d'échantillon.

Ceci nous a immédiatement amené à envisager une étude approfondie de la mesure des T.O.S. En effet, nous nous sommes très vite aperçus qu'il y avait un grand écart entre les résultats de mesures des parties imaginaires des permittivités effectuées à diverses déterminations (ou simplement pour la même détermination) mais avec diverses épaisseurs d'échantillon .

Ces écarts sont dus aux pertes dans le guide et surtout dans la ligne de mesure . Rappelons donc rapidement la mesure du T.O.S. d'une charge à travers une ligne à perte .

Soit a le facteur d'atténuation de l'onde dans le guide à l'avant d'une charge z (Figure 20).

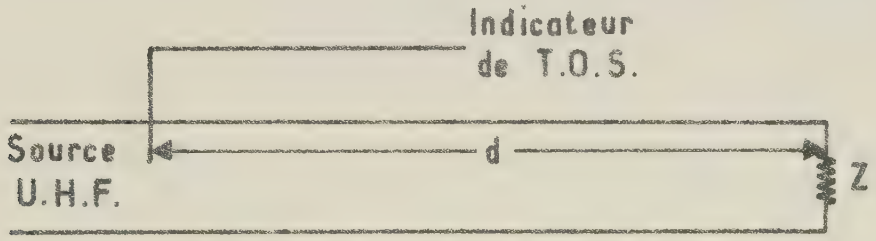


Fig: 20

Soit Γ_m le module du coefficient de réflexion mesuré à une distance d de la charge. On montre que le module du coefficient réel de réflexion Γ_r de la charge seule est égal à :

$$\Gamma_r = \Gamma_m / a^2$$

Si la charge z est un court-circuit parfait, nous avons :

$$\Gamma_r = 1$$

A la distance d , on mesure $\Gamma_m = \Gamma_{cc}$ et on aura :

$$1 = \frac{\Gamma_{cc}}{a^2} \quad \text{soit} \quad \Gamma_{cc} = a^2$$

Ainsi, il existe une relation simple entre le module du coefficient de réflexion de la charge seule, celui du court-circuit à travers la ligne et le module du coefficient effectivement mesuré :

$$\boxed{\Gamma_m = \Gamma_r \, \Gamma_{cc}}$$

Or, le module d'un coefficient de réflexion s'exprime en fonction du T.O.S. par la relation :

$$|\Gamma| = \frac{\theta - 1}{\theta + 1}$$

En désignant, par θ_{cc} le T.O.S. mesuré avec le court-circuit parfait, θ_r : le T.O.S. réel de la charge et θ_m le T.O.S. mesuré avec la charge, on démontre que :

$$\theta_m = \frac{\theta_r \, \theta_{cc} + 1}{\theta_{cc} + \theta_r}$$

Il ne faut pas oublier que θ_{cc} est toujours assez grand, donc à

plus forte raison, le produit $\theta_{cc}\ \theta_r$ devant lequel on peut négliger l'unité.

Alors :

$$\frac{1}{\theta_r} = \frac{1}{\theta_m} - \frac{1}{\theta_{cc}}$$

B) - Mise en oeuvre.

Je ne parlerai que très succinctement de l'idée de la mise en oeuvre réalisée et décrite en détail par C. DEMAU {17}.

Pour effectuer cette correction de T.O.S. il était indispensable de mesurer avec précision θ_{cc} . Or , θ_{cc} varie d'un minimum à l'autre ; il dépend de la longueur de la ligne (phénomène de réflexion parasite)et surtout de la position de la sonde dans la ligne de mesure , par rapport à la fente. (Rappelons que si les pertes dans le guide sont nulles $\theta_{cc} \to \infty$).

Ainsi, pour un T.O.S.:θ_r à déterminer, on mesure par exemple θ_m à un minimum qui se trouve en A de la ligne de mesure . Où et comment faut-il mesurer θ_{cc} ? Conformément à la Figure 21 , il faut déterminer θ_{cc}

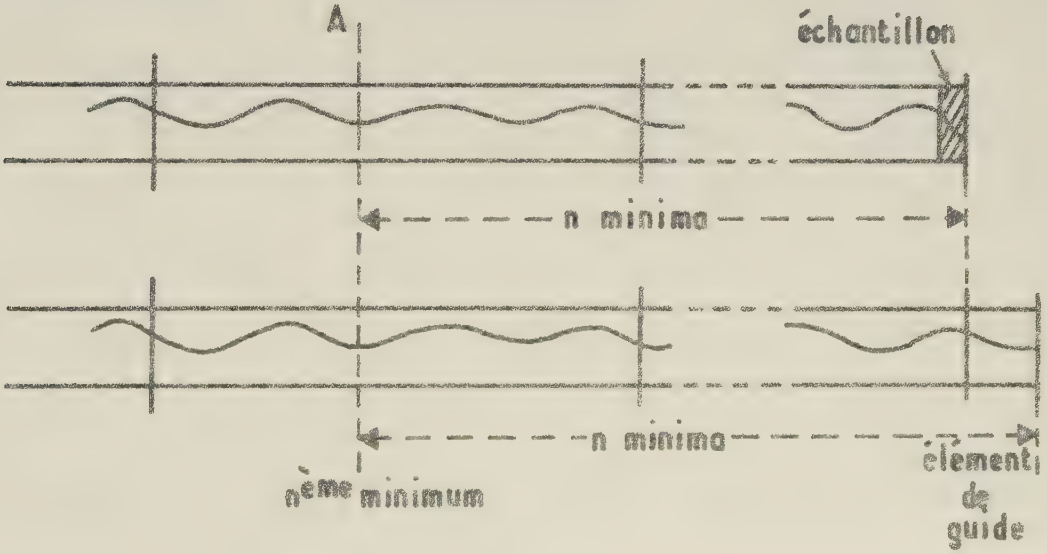


Fig: 21

- au même niveau de la ligne de mesure ;
- au même ordre d'interférence .

Ceci a nécessité le tracé d'une courbe d'étalonnage θ_{cc} au nième minimum, en fonction de la position du court-circuit. Le déplacement du court-circuit a été réalisé par adjonction d'éléments de guide calibrés et en contact parfait avec la ligne principale.

La courbe d'étalonnage peut varier avec le taux d'humidité de l'air. Cela provoque une simple translation. Avant chaque étude, une seule mesure suffit donc pour positionner cette courbe, et il ne sera pas nécessaire de la retracer intégralement chaque fois.

VI - 2 MESURES PRECISES DE PERMITTIVITES. -

Pour montrer l'intérêt de la correction de T.O.S. et celui d'utiliser des épaisseurs de plus en plus grandes (c'est-à-dire de passer à des déterminations d'ordre supérieur) nous donnons un exemple, Figure 22, sur des échantillons de plexiglas . Ces mesures qui avaient d'abord été réalisées à température ambiante, ont été reprises par C. DEMAU en contrôlant et en stabilisant exactement la température à 20° C. Ce sont ces derniers résultats que je présente dans les tableaux qui suivent :

Mesure de ε' :

Détermination	Epaisseur en mm	ε'	Δε'
Ière	$e_1 = 5{,}56 \sim \lambda_{g\varepsilon}/4$	2,59	0,010
2ème	$e_2 = 16{,}49 \sim 3\lambda_{g\varepsilon}/4$	2,597	0,005
3ème	$e_3 = 27{,}36 \sim 5\lambda_{g\varepsilon}/4$	2,596	0,003
4ème	$e_4 = 38{,}23 \sim 7\lambda_{g\varepsilon}/4$	2,600	0,002
5ème	$e_5 = 49{,}15 \sim 9\lambda_{g\varepsilon}/4$	2,600	0,002

Nous montrons sur la Figure 22 les rectangles d'incertitude relatifs aux mesures effectuées aux cinq premières déterminations des diagrammes $e = f(d_m)$; $\varepsilon' = C^{te}$; $\varepsilon'' = 0$.

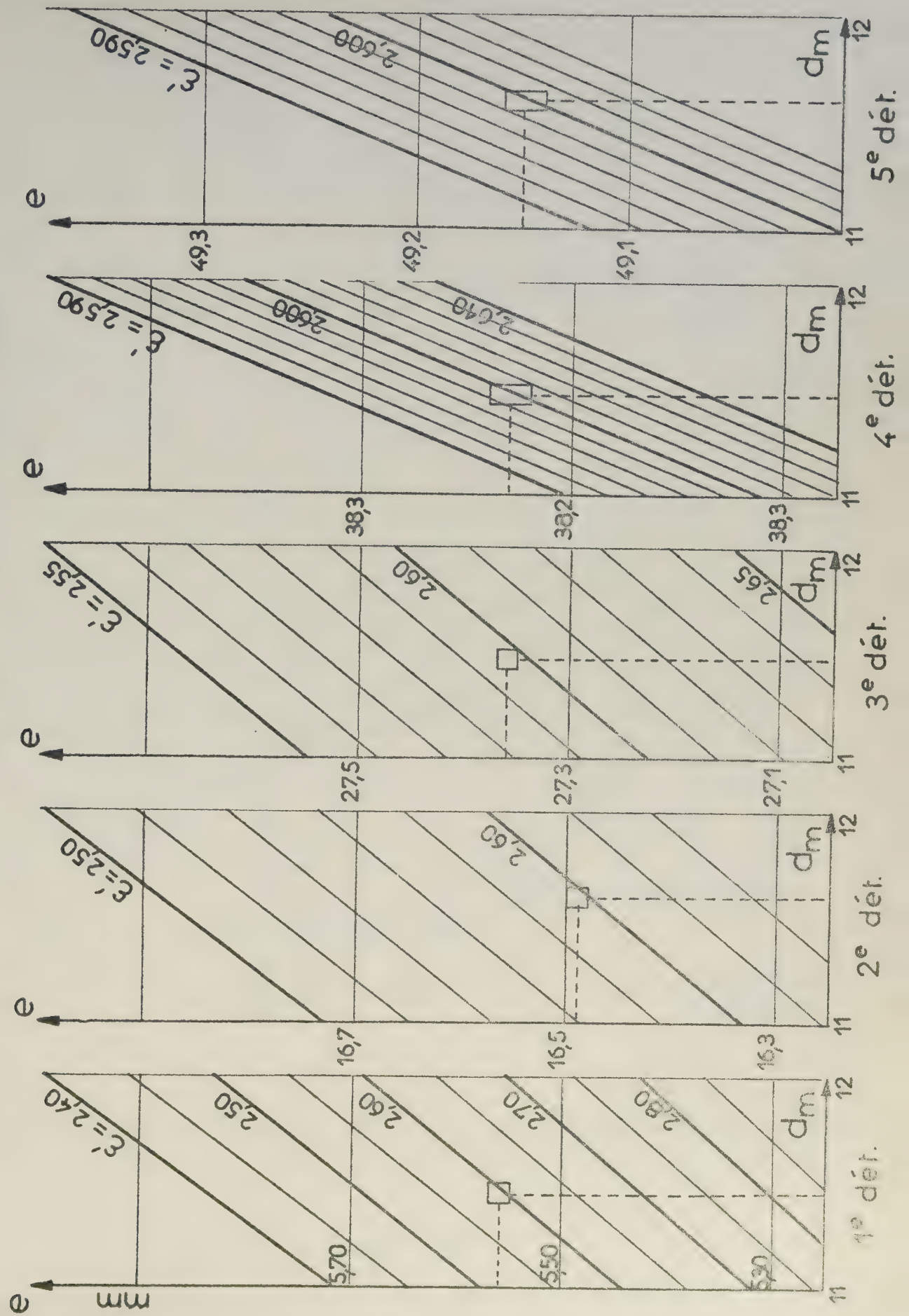

5e dét.
4e dét.
3e dét.
2e dét.
1e dét.
dm
e
mm
ε' = 2,590
2,600
2,610
2,620
2,630
2,640
ε' = 2,590
2,600
2,610
2,620
ε' = 2,550
2,600
2,650
ε' = 2,500
2,600
2,630
ε' = 2,400
2,500
2,600
2,700
2,800
49,3
49,2
49,1
38,3
38,2
38,3
27,5
27,3
27,1
16,7
16,5
16,3
5,70
5,50
5,30
11
12

Fig . 22

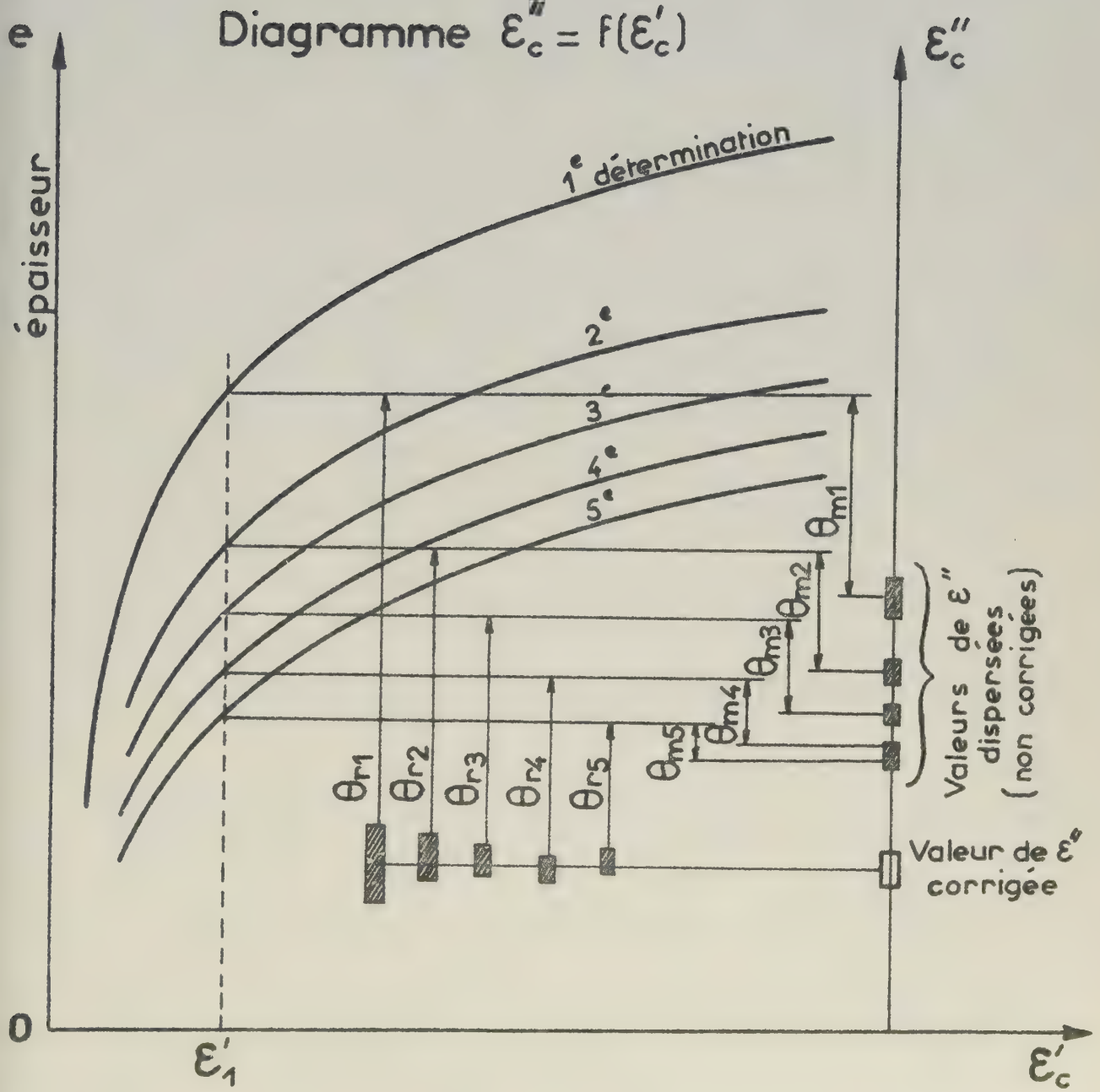


Diagramme $\varepsilon''_c = f(\varepsilon'_c)$
e
épaisseur
ε''_c
1e détermination
2e
3e
4e
5e
θ_{m1}
θ_{m2}
θ_{m3}
θ_{m4}
θ_{m5}
θ_{r1}
θ_{r2}
θ_{r3}
θ_{r4}
θ_{r5}
Valeurs de ε'' dispersées (non corrigées)
Valeur de ε'' corrigée
0
ε'_1
ε'_c

Fig . 23

Mesure de ε" sans et avec correction à l'aide des diagrammes présentés au Chapitre IV. :

Détermination	θ_m	θ_{cc}	θ_r	$\Delta\theta_r$	ε" non corrigé	ε" corrigé	Δε"
1ère	34,10	61,50	76,50	5,50	0,036	0,0162	0,0010
2ème	20,30	63,00	29,90	2,00	0,023	0,0158	0,0010
3ème	14,05	64,25	18,00	1,00	0,021	0,0160	0,0008
4ème	10,75	59,50	13,10	0,50	0,019	0,0158	0,0006
5ème	8,90	61,00	10,40	0,20	0,018	0,0152	0,0005

On voit nettement l'augmentation de la précision. Il ne faut tout de même pas penser qu'il soit possible de diminuer ainsi indéfiniment l'incertitude, car la taille des échantillons de grande longueur devient de plus en plus délicate. Les erreurs dues à l'usinage deviennent supérieures aux erreurs dues à la détermination de d_m et θ_r. Sur la Figure 23, nous montrons comment on déduit ε" lorsque d_m est voisin de d_{m_c} à différentes déterminations : d'abord sans correction de T.O.S. , puis avec correction de T.O.S. , en indiquant la plage d'incertitude. Nous voyons des écarts importants, si cette correction n'est pas effectuée. Dans le cas contraire, les résultats sont en concordance , aux erreurs d'expérience près.

C. DEMAU a également fait des mesures de précision à température contrôlée, sur des échantillons d'ébonite et de gaflon.

VI 3 MESURES DE CONSTANTES DIELECTRIQUES DE POUDRES CRISTALLINES COMPRIMEES OU DISPERSEES DANS UN LIANT. -

Nous avions commencé avec C. DEMAU des études sur des poudres incorporées dans de l'araldite. G. VICQ a continué cette étude et a étudié systématiquement des mélanges binaires "air-poudre" et des mélanges "poudre-liant". Je ne ferai pas état de ces travaux ici ; je renvoie à une publication réalisée en commun {22} et à la thèse de G. VICQ {23}.

VI. 4 MESURES PRECISES DE CONSTANTES DIELECTRIQUES DE LIQUIDES. -

A l'aide de cellules soigneusement étudiées et mises au point par lui, C. DEMAU {24 , 25} a effectué des mesures précises à 20° C de divers corps purs. Il a ensuite étudié, en fonction de la température, le mélange "formamide-eau" ainsi que les liquides suivants : eau distillée,

formamide, éthylène-glycol, pentanol, chlorobenzène, di-chloroéthane, trichlorométhane, acétate d'éthyle, éther éthylique et acétone.

Toutes ces mesures ont été consignées dans sa thèse. Elles m'ont permis {26} d'étalonner et de contrôler la méthode de mesure que je propose dans les chapitres suivants.

Il faut y ajouter bien d'autres mesures effectuées amicalement par mon camarade, au fur et à mesure des besoins.

-:-:-:-:-:-:-:-

B - METHODE EN CAVITE RESONNANTE

CHAPITRE VII

RAPPEL DE LA THEORIE DES PETITES PERTURBATIONS ET DE LA METHODE DE COMPENSATION PROPOSEE DANS UN PRECEDENT TRAVAIL.

VII - 1 - CIRCUIT RESONNANT ELEMENTAIRE CLASSIQUE A FAIBLE PERTE. NOTION DE PULSATION DE RESONANCE COMPLEXE. -

L'analogie d'une cavité résonnante avec un circuit oscillant classique nous amène tout d'abord à rappeler brièvement les propriétés d'un tel circuit. Nous ne considérons que le cas du circuit résonnant simple RLC, dans lequel la résistance R est faible. Nous désignons par q la charge du condensateur à un instant t ; l'étude de la décharge de ce dernier, conduit à l'équation :

$$L \frac{d^2q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = 0$$

Puisque nous nous plaçons dans le cas où R est faible, la solution est de la forme :

$$q = q_o \, e^{j \left[(\omega + j\alpha) t - \phi \right]}$$

On définit la pulsation complexe en posant :

$$\omega_c = \omega + j\alpha$$

ω est la pulsation réelle et α un terme imaginaire d'amortissement. La solution s'écrit donc :

$$q = q_o \, e^{j (\omega_c t - \phi)}$$

On démontre que la pulsation de résonance ω_o est donnée par la relation :

$$\omega_o = \frac{1}{2L} \sqrt{4 \frac{L}{C} - R^2}$$

et en négligeant R^2 devant $4L/C$:

$$\omega_o \simeq \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

En général on peut écrire : $C = K\varepsilon'$

D'où :

$$\omega_o \simeq \frac{1}{\sqrt{KL}}\,\varepsilon'^{-1/2} \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta\omega_o}{\omega_o} = \frac{1}{2\sqrt{KL}}\,\frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon'}$$

Si le condensateur était initialement vide $\varepsilon' = 1$

$$\frac{\Delta\omega_o}{\omega_o} = -\frac{1}{2\sqrt{KL}}\,(\varepsilon' - 1)$$

Le coefficient de surtension du circuit (non couplé) s'écrit :

$$Q_o = \frac{L\omega_o}{R}$$

$$\Delta(1/Q_o) = \frac{\Delta R}{L\omega_o}$$

Si les pertes diélectriques peuvent être considérées comme une résistance proportionnelle à ε' nous aurons :

$$\Delta(1/Q_o) \sim \text{Cte} \cdot \varepsilon''$$

Mais reprenons la loi de décharge du condensateur, en remplaçant q par son expression, nous avons :

$$-L\omega_c^2 + Rj\omega_c + \frac{1}{C} = 0$$

Puisque $\omega_o \simeq \frac{1}{\sqrt{LC}}$, cette équation s'écrit :

$$-\left(\frac{\omega_c}{\omega_o}\right)^2 + j\,\frac{R}{L\omega_o}\left(\frac{\omega_c}{\omega_o}\right) + 1 = 0$$

et sa résolution donne :

$$\frac{\omega_c}{\omega_o} = \frac{j}{2Q_o} \pm \sqrt{1 - \left(\frac{1}{2Q_o}\right)^2}$$

En gardant la valeur positive pour la partie réelle et en se plaçant toujours dans le cas de circuit à coefficient de surtension élevé, on néglige $(1/2Q)^2$ devant 1 et on obtient :

$$\omega_c = \omega_o \left(1 + \frac{j}{2 Q_o} \right)$$

La dérivée logarithmique de ω_c nous donne :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_c} = \frac{\delta\omega_o}{\omega_o} + \frac{\delta\left(1 + \frac{j}{2 Q_o}\right)}{1 + \frac{j}{2 Q_o}}$$

et puisque $\frac{1}{2 Q_o}$ est très inférieur à 1 :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_c} \# \frac{\delta\omega_o}{\omega_o} + j \quad \delta\left(\frac{1}{2 Q_o}\right) \qquad (1)$$

VII - 2 - EQUATION GENERALE DE PERTURBATION. -

C'est l'expression donnant la variation de la pulsation de résonance complexe d'une cavité résonnante dans laquelle on a introduit un petit échantillon diélectrique perturbateur de volume δV.

Nous ne ferons pas ici de démonstration complète. Nous renvoyons pour cela aux différents auteurs {27}{29}{40} et plus particulièrement aux articles plus récents de G. BOUDOURIS {30}{31}, dont nous reprendrons ici les notations. Nous rappellerons simplement l'idée du calcul, en insistant sur le sens de l'approximation introduite, lorsqu'on parle de perturbation "faible". Nous utiliserons des expressions complexes.

Cette équation s'obtient à partir des équations de Maxwell. Les champs non perturbés s'écrivent :

$$\vec{e} = \vec{E}\, e^{j\omega_{co} t} \quad ; \quad \vec{h} = \vec{H}\, e^{j\omega_{co} t}$$

$\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont respectivement les vecteurs champs électriques et magnétiques, et $\vec{e}$ et $\vec{h}$ leurs valeurs instantanées. ω_{co} est la pulsation complexe initiale de la cavité.

Les équations de Mawxell sont pour une cavité résonnante :

$$\text{rot } \vec{E} = - j\,\omega_{co}\,\vec{B} \quad ; \quad \text{rot } \vec{H} = j\,\omega_{co}\,\vec{D} \qquad (2)$$

où $\vec{B}$ et $\vec{D}$ sont les vecteurs inductions électrique et magnétique.

Après introduction de l'échantillon perturbateur, ces équations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \text{rot } (\vec{E} + \delta\vec{E}) &= - j\omega_c\,(\vec{B} + \delta\vec{B}) \\ \text{rot } (\vec{H} + \delta\vec{H}) &= \quad j\omega_c\,(\vec{D} + \delta\vec{D}) \end{aligned} \qquad (3)$$

et la fréquence de résonance de la cavité passe de la valeur ω_{co} à $\omega_c = \omega_{co} + \delta\omega$
Après diverses associations et transformations des systèmes d'équations (2) et (3) en appliquant notamment l'identité :

$$\text{div } (\vec{u} \,.\, \vec{v}) = \vec{v}\ \text{rot}\ \vec{u} - \vec{u}\ \text{rot}\ \vec{v}$$

on arrive, après intégration sur le volume V_c de la cavité, à la relation rigoureuse :

$$j\,\omega_{co} \iiint_{V_c} (\delta\vec{E}.\,\vec{D}^* + \delta\vec{H}\,.\,\vec{B}^*)\,dv - \iiint_{V_c} \text{div}\left[(\vec{E}^*.\,\delta\vec{H}) - (\vec{H}^*.\,\delta\vec{E})\right]dv$$

$$= j\,\omega_{co} \iiint_{V_c} (\vec{E}^*.\delta\vec{D} + \vec{H}^*.\delta\vec{B})\,dv + j\,\delta\omega_{co} \iiint_{V_c} \left[(\vec{E}^*.\,\vec{D} + \vec{H}^*\,.\,\vec{B}) + (\vec{E}^*.\delta\vec{D} + \vec{H}^*.\delta\vec{B})\right]dv \qquad (4)$$

L'approximation essentielle consiste à négliger l'intégrale

$$\iiint_{V_c} (\vec{E}^*\,.\,\delta\vec{D} + \vec{H}^*\,.\,\delta\vec{B})\,dv$$

devant :

$$\iiint_{V_c} (\vec{E}^*\ \vec{D} + \vec{H}^*.\,\vec{B}\ )\,dv$$

la perturbation étant supposée "faible".

Ensuite on suppose le coefficient de surtension de la cavité

suffisamment élevé pour que les vecteurs $\vec{E}^*$. $\delta\vec{H}$ et $\vec{H}^*$. $\delta\vec{E}$ soient tangents aux parois de la cavité. Ainsi, la seconde intégrale du premier membre qui se transforme,en vertu du théorème d'Ostrogradski,en une intégrale de surface est nulle.

De plus, les deux premières intégrales de chaque membre de (4) sont égales si on limite l'intégration hors de l'échantillon car dans le vide ,c'est-à-dire dans le volume $V_c - \delta V$ (δV étant le volume de l'échantillon),nous pouvons écrire :

$$\delta\vec{E} \cdot \vec{D}^* = \vec{E}^* \cdot \delta\vec{D} = \varepsilon_o \, \delta\vec{E} \cdot \vec{E}^*$$

$$\delta\vec{H} \cdot \vec{B}^* = \vec{H}^* \cdot \delta\vec{B} = \mu_o \, \delta\vec{H} \cdot \vec{H}^*$$

En posant :

$$4W = \iiint_{V_c} (\vec{E}^* \cdot \vec{D} + \vec{H}^* \cdot \vec{B}) \, dv$$

W étant l'énergie électromagnétique contenue dans la cavité, on trouve finalement :

(5)
$$\boxed{\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = -\frac{1}{4W} \iiint_{\delta V} \left[(\vec{E}^* \cdot \delta\vec{D} - \delta\vec{E} \cdot \vec{D}^*) + (\vec{H}^* \cdot \delta\vec{B} - \delta\vec{H} \cdot \vec{B}^*) \right] dv}$$

En fonction des polarisations:

$$\vec{P}_e = \varepsilon_o \, \chi_e \, \vec{E}_i$$

$$\vec{P}_m = \mu_o \, \chi_m \, \vec{H}_i$$

$\vec{E}_i$ et $\vec{H}_i$ étant les champs dans l'échantillon, l'expression précédente s'écrit encore :

(6)
$$\boxed{\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = -\frac{1}{4W} \iiint_{\delta V} (\vec{P}_e \cdot \vec{E}^* + \vec{P}_m \cdot \vec{H}^*) \, dv}$$

En désignant par δW_E et δW_H les variations d'énergie électrique

et magnétique intégrées dans le temps et dues à l'introduction de l'échantillon, on démontre la relation suivante :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = \frac{\delta W_E + \delta W_H}{W} = \frac{\delta W}{W} \qquad (7)$$

Les expressions (5) (6) (7) sont trois expressions équivalentes de l'équation générale de perturbation.

VII - 3 - PERTURBATION APPORTEE PAR UN PETIT ECHANTILLON DIELECTRIQUE TEL QUE $\mu = 1$ et $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$. -

Dans le cas particulier où l'échantillon perturbateur est tel que $\mu = 1$ et où χ_e est scalaire et égal à $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$, nous aurons :

$$\vec{P}_m = 0$$

$$\vec{P}_e = \varepsilon_o \chi_e \vec{E}_i = \varepsilon_o (\varepsilon - 1) \vec{E}_i$$

($\vec{E}_i$: champ électrique dans l'échantillon).

L'équation de la perturbation s'écrit alors :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = -\frac{1}{4W} \iiint_{\delta V} \varepsilon_o (\varepsilon - 1) \vec{E}_i \cdot \vec{E}^* \cdot dv \qquad (8)$$

Dans le cas particulier où nous avons l'échantillon sous la forme d'un bâtonnet cylindrique d'axe parallèle au champ électrique de très faible diamètre et placé dans un maximum de ce champ, nous pouvons écrire :

$$\vec{E}_i = \vec{E} = \vec{E}_M \sim C^{te}$$

dans tout l'échantillon,

($\vec{E}_M$ maximum du champ électrique).

La perturbation s'écrit alors, en intégrant dans δV (en supposant ε constant dans tout le volume δV) et en admettant que l'échantillon est complètement pénétré par le champ qui reste uniforme dans le volume de l'échantillon :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = - \frac{\varepsilon_o (\varepsilon-1) |E_M|^2 \delta V}{4 W} \qquad (9)$$

En explicitant les parties réelle et imaginaire, on obtient des équations (I) et (9) :

$$\frac{\delta\omega}{\omega_o} = - \frac{\varepsilon_o (\varepsilon'-1) |E_M|^2 \delta V}{4 W}$$

$$\delta(1/2Q_o) = \frac{\varepsilon_o \varepsilon'' |E_M|^2 \delta V}{4 W} \qquad (10)$$

VII - 4 - PRINCIPE DE COMPENSATION. -

Nous venons de voir comment l'introduction d'un échantillon diélectrique dans une cavité résonnante perturbe la fréquence de résonance complexe de cette dernière initialement vide.

Au lieu de choisir comme état initial celui de la cavité vide, on peut tout aussi bien prendre celui de la cavité contenant l'échantillon. Dans ces conditions, le retrait de ce dernier provoquera une perturbation qui sera de signe contraire de la précédente. Autrement dit, on pourra donner un signe au volume de l'échantillon. Il sera positif lorsqu'on l'introduit et négatif si on le retire.

a) Compensation totale :

Désignons par v_1 , v_2 , v_3 ..... v_n les volumes algébriques d'une série d'échantillons diélectriques dans la cavité résonnante. Nous dirons qu'il y a compensation totale lorsque :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = - \frac{1}{4W} \left[\iiint_{v_1} (\ ) \, dv + \iiint_{v_2} (\ ) \, dv + \iiint_{v_3} (\ ) \, dv \ldots \right] = 0$$

Considérons le cas où les échantillons sont de petits cylindres d'axe parallèle au champ électrique et placés dans un maximum de ce dernier de telle sorte que le champ dans les échantillons soit égal au champ maximum dans la cavité. Dans ces conditions, nous avons montré(27) que pour compenser l'introduction d'un petit volume diélectrique v de permittivité $\varepsilon' - j\,\varepsilon''$, il suffit théoriquement pour déduire ε' et ε'' de retirer deux autres éléments connus en volume v_1 et v_2 et de permittivités $\varepsilon_1' - j\,\varepsilon_1''$ et $\varepsilon_2' - j\,\varepsilon_2''$ de telle sorte que :

$$(\varepsilon' - 1)\, v + (\varepsilon_1' - 1)\, v_1 + (\varepsilon_2' - 1)\, v_2 = 0$$

$$\varepsilon''\, v + \varepsilon_1''\, v_1 + \varepsilon_2''\, v_2 = 0$$

b) Compensation partielle :

Il y aura compensation partielle lorsque, seule, la partie réelle ou la partie imaginaire de $\delta\omega_c / \omega_{co}$ sera nulle, c'est-à-dire lorsqu'on ne rétablira que la fréquence réelle ou le coefficient de surtension, à leur valeur initiale. On pourra alors déduire ε' ou ε'' séparément.

c) Compensation et méthodes utilisées :

Comme dans notre précédent travail {26}{27}, nous continuerons à n'utiliser que la compensation partielle en fréquence réelle de résonance.

Autrement dit : $\delta\omega/\omega_o = 0$

et d'après (1) :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = j\,\delta\left(\frac{1}{2Q_o}\right)$$

Soient deux échantillons dans des maxima de champ électrique sous forme toujours d'un petit cylindre d'axe parallèle à ce champ, l'un de permittivité ε_1' avec $\varepsilon_1'' = 0$ et l'autre de permittivité complexe inconnue $\varepsilon' - j\,\varepsilon''$. En retirant l'échantillon connu d'un volume égal à v_1, pour rétablir la fréquence de résonance réelle à sa valeur initiale, nous obtiendrons d'après (9), si v est le volume de l'échantillon connu :

$$\frac{\varepsilon_o\,(\varepsilon'-1)\,|E_M|^2\, v}{4\,W} + \frac{\varepsilon_o\,(\varepsilon_1'-1)\,|E_M|^2\, v_1}{4\,W} = 0$$

$$\varepsilon' - 1 = -(\varepsilon'_1 - 1)\,\frac{v_1}{v} \qquad (11)$$

La perturbation du coefficient de surtension est alors :

$$\delta\left(\frac{1}{2\,Q_o}\right) = \frac{\varepsilon_o\ \varepsilon''\ |E_M|^2\ v}{4\,W}$$

Si les champs dans la cavité n'étaient que très faiblement perturbés, on pourrait écrire :

$$\delta\left(\frac{1}{2\,Q_o}\right) = k\ \varepsilon''\ v \qquad (12)$$

et, en utilisant, pour mesurer des permittivités de liquides, un même tube, le volume v peut être considéré comme constant et on obtiendrait alors les relations très simples :

$$(\varepsilon' - 1) = C^{te}\ .\ v_1$$

$$\varepsilon'' = C^{te}\ .\ \delta\left(\frac{1}{2\,Q_o}\right)$$

Nous avons dit que ces formules sont applicables, lorsqu'on utilise des échantillons sous forme de petits cylindres d'axe parallèle au champ . v_1 est ainsi le retrait d'un petit bâtonnet diélectrique de section circulaire S constante : $v_1 = S\ .\ (x_1 - x_o)$; $\delta x = x_1 - x_o$ est la variation d'enfoncement :

$$(\varepsilon' - 1) = C^{te}\ \delta x \qquad (13)$$

VII - 5 - PRINCIPE DU MONTAGE ASSOCIE A LA CAVITE. -

a) Coefficient de qualité - Coefficient de couplage :

Dans le cas d'un circuit classique RLC série, nous avons introduit au début du chapitre, une pulsation complexe :

$$\omega_{co} = \omega_o + j\alpha = \omega_o \left(1 + \frac{j}{2\,Q_o} \right)$$

expression dans laquelle Q_o est le coefficient de surtension (ou de qualité) du circuit isolé, c'est-à-dire non couplé. Q_o est égal à :

$$Q_o = \frac{L\omega_o}{R} = \omega_o \frac{1/2\ LI^2}{1/2\ RI^2}$$

D'une façon plus générale, des considérations énergétiques amènent à définir le coefficient de surtension par le rapport :

$$Q = \omega \frac{\text{énergie moyenne emmagasinée}}{\text{puissance moyenne de pertes}} = \omega \frac{\tau}{W}$$

A partir de cette définition, on peut distinguer divers coefficients de qualité. Lorsqu'une cavité est couplée à un guide, les pertes totales en charge W_{ch} sont la somme des pertes ohmiques W_o sur les parois de la cavité, des pertes W_d diélectriques dans les milieux qu'elle renferme , et enfin, des pertes W_{ex} par rayonnement à travers les couplages vers l'extérieur :

$$W_{ch} = W_o + W_d + W_{ex}$$

Si ces pertes sont indépendantes et affectent peu l'énergie moyenne emmagasinée, on pourra écrire :

$$\frac{1}{Q_{ch}} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_{ex}}$$

Q_{ch} = coefficient de qualité en charge

Q_o = coefficient de qualité de la cavité vide (pertes ohmiques seulement)

Q_d = coefficient de qualité lié aux pertes diélectriques seules

Q_{ex} = coefficient de qualité externe lié aux pertes par rayonnement dans les guides de couplage, supposés adaptés à leurs extrémités.

On peut aussi définir un coefficient de qualité interne Q_{pr} (ou propre) tel que :

$$\frac{1}{Q_{pr}} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_d}$$

Finalement :

$$\frac{1}{Q_{ch}} = \frac{1}{Q_{pr}} + \frac{1}{Q_{ex}}$$

Cette expression est à rapprocher de celle obtenue au Chapitre VI , et qui concerne les T.O.S.

Rappelons en effet que nous avions :

$$\frac{1}{\theta_m} = \frac{1}{\theta_r} + \frac{1}{\theta_{cc}}$$

θ_m : T.O.S. mesuré , θ_{cc} : T.O.S. sans échantillon (à vide) θ_r : T.O.S. théorique (avec échantillon).

On définit le coefficient de couplage α_c , comme étant le rapport

$$\alpha_c = \frac{Q_{pr}}{Q_{ex}}$$

La valeur $\alpha_c = 1$ correspond au couplage critique ; si $\alpha_c < 1$ la cavité est sous-couplée , si $\alpha_c > 1$ la cavité est surcouplée.

Nous utiliserons, en fait, plus souvent l'inverse de coefficient de couplage, que nous désignons par β :

$$\beta = \frac{1}{\alpha_c} = \frac{Q_{ex}}{Q_{pr}}$$

b) Impédance d'entrée de la cavité :

Nous reprenons le schéma équivalent pour représenter la cavité couplée au guide. (Pour le sens conventionnel du circuit équivalent, voir, {41}).

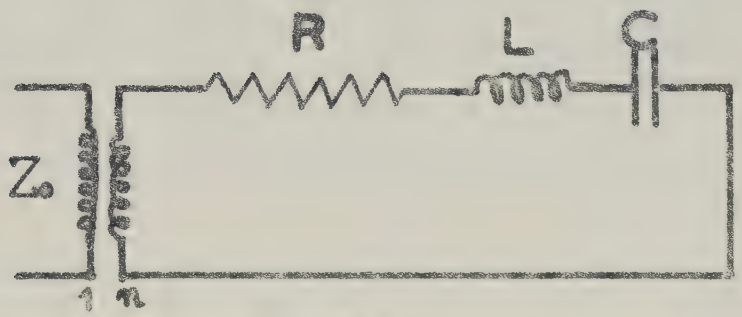


Fig: 24

Le circuit résonnant, représentant la cavité, fermé par l'intermédiaire d'un transformateur idéal de rapport n , une ligne d'impédance caractéristique Z_o (on suppose le générateur adapté).

L'impédance de la cavité est :

$$Z = R + j \left(L\omega_s - \frac{1}{C\omega_s} \right)$$

(ω_s : pulsation de la source).

Nous allons transformer cette expression de Z pour ne plus avoir que des paramètres communs aux circuits classiques (RLC) et aux cavités.

Reprenons la définition du coefficient de couplage α_c :

$$\alpha_c = Q_{pr} / Q_{ex}$$

et exprimons Q_{pr} et Q_{ex} en fonction des paramètres du circuit . R représente ici les pertes diélectriques et les pertes ohmiques. Nous avons donc :

$$Q_{pr} = \omega_o \frac{1/2\ LI^2}{1/2\ RI^2} = \frac{L\omega_o}{R}$$

Si nous tenons compte des pertes par rayonnement dans le guide de couplage :

$$Q_{ex} = \omega_o \frac{1/2\ LI^2}{1/2\ (n^2 Z_o) I^2} = \frac{L\omega_o}{n^2 Z_o}$$

D'où :

$$\alpha_c = \frac{Q_{pr}}{Q_{ex}} = \frac{n^2 Z_o}{R}$$

Nous savons aussi que $LC\omega_o^2 = 1$ à la résonance. Aussi, nous allons pouvoir exprimer Z en fonction de Q_{pr} , α_c , n , Z_o , ω et $\delta\omega$ en posant $\delta\omega = (\omega_s - \omega_o)$. On suppose $|\delta\omega| << \omega_o$ de telle sorte que $\omega_s \# \omega_o$

$$Z = R \left[1 + j \frac{L}{R} (\omega_s - \frac{1}{LC\omega_s})\right]$$

$$Z = R \left[1 + j\, Q_{pr} (\frac{\omega_s}{\omega_o} - \frac{\omega_o}{\omega_s})\right]$$

$$Z = \frac{n^2 Z_o}{\alpha_c} \left[1 + 2\, j\, Q_{pr} \frac{\delta\omega}{\omega_s}\right]$$

En ramenant cette impédance au primaire, elle devient Z_p :

$$Z_p = \frac{Z^*}{n^2}$$

(Z^* complexe conjugué de Z).

$$Z_p = \frac{Z_o}{\alpha_c} \left(1 - 2\, j\, Q_{pr} \frac{\delta\omega}{\omega_s}\right)$$

Soit encore, en rapportant cette impédance à l'impédance caractéristique Z_o :

$$z_p = \frac{Z_p}{Z_o} = \frac{1 - 2\,j\,Q_{pr}\,\frac{\delta\omega}{\omega_s}}{\alpha_c}$$

A la résonance, nous avons $\delta\omega = 0$ et :

$$z_p = \frac{1}{\alpha_c}$$

soit en fonction de β, inverse du coefficient du couplage ($\beta = \frac{1}{\alpha_c}$) :

$$z_p = \beta$$

c) Coefficient de réflexion sur la face d'entrée de la cavité et puissance réfléchie à la résonance :

Le coefficient de réflexion, dans un milieu, sur une impédance rapportée à ce milieu, est donné par la relation :

$$\Gamma = \frac{z_p - 1}{z_p + 1}$$

Le rapport de la puissance réfléchie P_r à la puissance incidente P_i est :

$$\frac{P_r}{P_i} = \Gamma\Gamma^* = \rho$$

Si nous étudions la puissance réfléchie en fonction de la pulsation ω_o aux environs de ω_s, nous obtenons une courbe qui passe par un minimum pour $\omega_o = \omega_s$, (c'est-à-dire à la résonance $\delta\omega = 0$) . La valeur de la puissance réfléchie minimum est :

$$\left(\frac{P_r}{P_i}\right)_m = \left(\frac{\beta - 1}{\beta + 1}\right)^2 \qquad (14)$$

d) Application au cas de la compensation partielle en fréquence réelle :

Dans ce cas nous avons vu que les paramètres diélectriques ε' et ε'' de l'échantillon inconnu et introduit dans la cavité, étaient respectivement reliés, dans le cas le plus simple, au retrait d'un petit bâtonnet diélectrique, et à la variation de l'inverse du coefficient de surtension Q_{pr} .

Le coefficient de qualité externe (Q_{ex}) ne doit pas varier si, comme nous le supposerons ici, les terminaisons des guides sont adaptées. Par conséquent, de $\beta = Q_{ex}/Q_{pr}$, nous obtenons, en différentiant :

$$\delta\beta = 2\, Q_{ex}\ \delta\left(\frac{1}{2\, Q_{pr}}\right)$$

autrement dit :

$$\boxed{\varepsilon'' = C^{te}\ \delta\beta} \qquad (15)$$

Puisque nous avons toujours la pulsation de la cavité égale à celle de la source, les variations de β se détermineront à l'aide de la relation (14) , en mesurant simplement la puissance réfléchie sur la cavité à la résonance , avant l'introduction du diélectrique inconnu, puis après cette introduction (une fois la pulsation de résonance de la cavité ramenée à celle de la source).

Si on représente (P_r/P_i) en fonction de β , la courbe présente un point d'inflexion pour $\beta = 2$. En se plaçant au voisinage de ce point, nous pouvons écrire :

$$\delta\beta = C^{te}\ .\ \delta\left(\frac{P_r}{P_i}\right)$$

Mais $P_i = C^{te}$. Finalement :

$$\boxed{\varepsilon'' \simeq C^{te}\ \delta\ P_r} \qquad (16)$$

L'application de cette dernière formule ne présente cependant qu'un intérêt limité. Il faudra , en général, avoir recours à l'expression de P_r/P_i en fonction de β.

e) Conclusion . Principe du montage :

Le montage devra donc comporter essentiellement :

- une source correctement isolée, parfaitement stabilisée en fréquence ;
- un dispositif de mesure de la puissance réfléchie sur la cavité
- enfin, la cavité.

VII - 6 - RAPPELS DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS, LORS D'UNE PREMIERE REALISATION{27} et {28} . -

Les premières expériences ont été réalisées avec deux montages: l'un rudimentaire avec une source non stabilisée ; la fréquence de référence était alors celle d'un ondemètre ; la tension réflexe du klystron était modulée par une tension en dents de scie, issue d'un oscilloscope. Une partie de la puissance réfléchie sur la cavité était prélevée à l'aide d'un coupleur directif, puis, après détection, était envoyée sur des plaques de déviation verticales de l'oscilloscope. Nous obtenions, sur l'écran, une image stable des différents modes.

L'ondemètre de référence placé avant le détecteur ainsi que la cavité de mesure donnaient sur le mode un pic d'absorption (il fallait évidemment s'arranger pour que leurs fréquences de résonance soient dans la bande de fréquence du klystron).

Le pic de l'ondemètre servait de référence et on faisait le nécessaire pour que, dans l'état initial, les deux pics soient superposés.

Le second montage, précédemment réalisé,comportait une stabilisation de fréquence. La partie de la puissance réfléchie sur la cavité, une fois détectée, était envoyée à l'entrée d'un galvanomètre sensible.

Comme nous l'avons dit, l'égalité de la pulsation de résonance de la cavité avec la pulsation de la source est obtenue lorsque la puissance réfléchie est minimale.

Ce dernier montage était celui que nous avons repris et perfectionné. Nous ne le décrirons pas davantage ici.

La cavité était de type rectangulaire (tronçon de guide d'onde) et résonnait dans le mode $TE_{01\,n}$ avec n = 3. Ce type de cavité a d'ailleurs été conservé ensuite.

VII-7 - RESULTATS OBTENUS. -

A. - Compensation solide-solide :

Conformément au schéma de la Figure 25, nous avons , dans un premier temps, vérifié la relation (II)

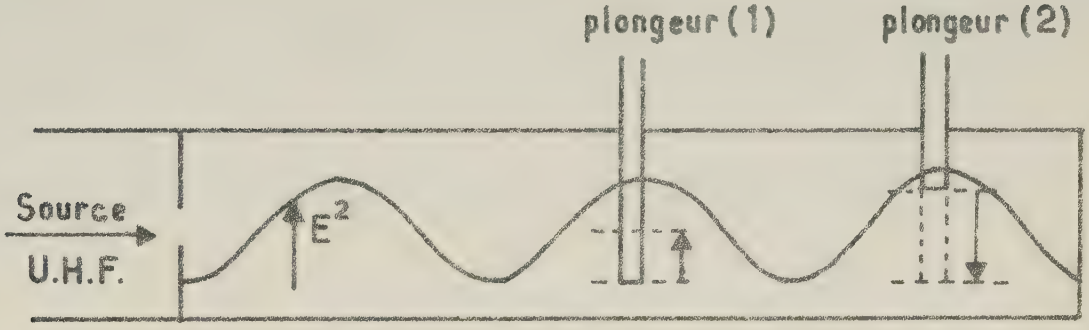


Fig: 25

Pour cela, nous avons utilisé deux plongeurs diélectriques (I) et (2) . Dans ce travail, nous désignerons par "plongeur " un petit cylindre diélectrique (à base circulaire) dont les enfoncements dans la cavité sont commandés par une vis micrométrique et se font toujours dans un maximum de champ électrique. Bien entendu, un petit orifice de diamètre

légèrement supérieur a été pratiqué dans la paroi de la cavité pour permettre le passage du "plongeur".

D'après ce que nous avons dit précédemment, la variation du volume de l'échantillon dans la cavité est considérée positive quand on fait augmenter ce volume.

Avec cette convention de signe , le sens du déplacement (δx) des plongeurs est positif quand le déplacement s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur et négatif dans le sens contraire.

Mais nous utiliserons aussi, plus souvent, les valeurs absolues des déplacements, car, en pratique, les vis micrométriques sont graduées dans le sens du retrait.

Nous allons donc rappeler brièvement les résultats obtenus dans la compensation "solide-solide".

Les orifices d'entrée des plongeurs avaient été fixés à un diamètre de 1,5 mm; ceci limitait les diamètres des plongeurs à une valeur légèrement inférieure. Les principaux matériaux d'étude ont été du lucoflex, du plexiglas , de l'ébonite et de la bakélite. Dans chaque cas, nous avons vérifié la relation (11) aux erreurs d'expériences près (0,5/100).

$$(\varepsilon'_1 - 1)\, v_1 + (\varepsilon'_2 - 1)\, v_2 = 0$$

qui s'écrit en fonction des diamètres $\emptyset$ et des déplacements δx :

$$(\varepsilon'_1 - 1)\ \frac{\pi \emptyset_1^2}{4}\ \delta x_1 + (\varepsilon'_2 - 1)\ \frac{\pi \emptyset_2^2}{4}\ \delta x_2 = 0$$

$$\delta x_1 = -\left[\frac{\emptyset_2^2\ (\varepsilon'_2 - 1)}{\emptyset_2^2\ (\varepsilon'_1 - 1)}\right] \delta x_2$$

Sur la Figure 26 nous donnons quelques résultats pour bien montrer la parfaite linéarité , dans la partie centrale, des courbes obtenues. Nous avons retrouvé des résultats identiques avec la nouvelle cavité.

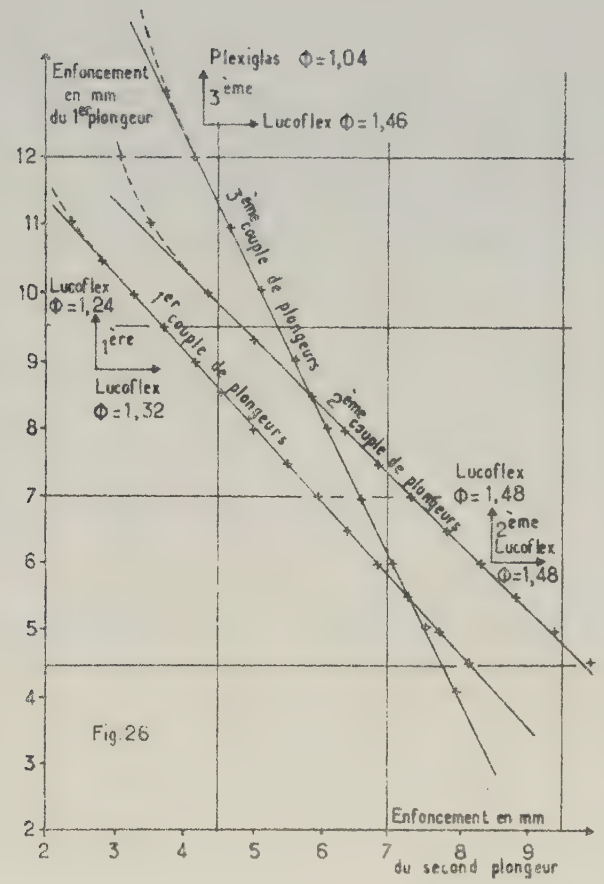


Fig. 26

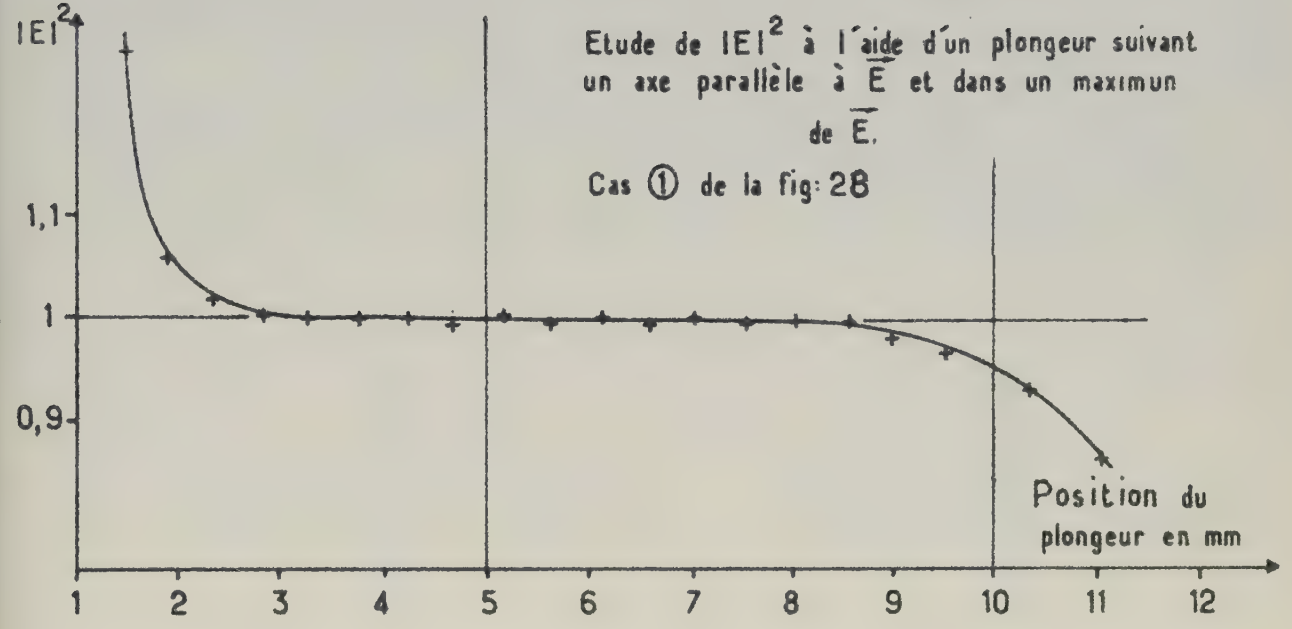
Application . - - Exploration du champ électrique.

A l'aide d'une technique {27} qui serait trop longue à rappeler ici, mais qui utilisait précisément deux plongeurs, nous avons pu déterminer la répartition du champ électrique dans l'échantillon.

Sur la Figure 27 , nous donnons un schéma des résultats.

Conclusion de cette exploration :

L'effet de diminution du champ électrique dans l'échantillon lorsque ce dernier s'approche d'une ouverture peut s'expliquer par l'évasement des lignes de champ. Ces dernieres,en effet, doivent toujours arriver normalement aux parois métalliques. L'augmentation du champ électrique


|E|²
Etude de |E|² à l'aide d'un plongeur suivant un axe parallèle à $\vec{E}$ et dans un maximun de $\vec{E}$.
Cas ① de la fig: 28
1,1
1
0,9
Position du plongeur en mm
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

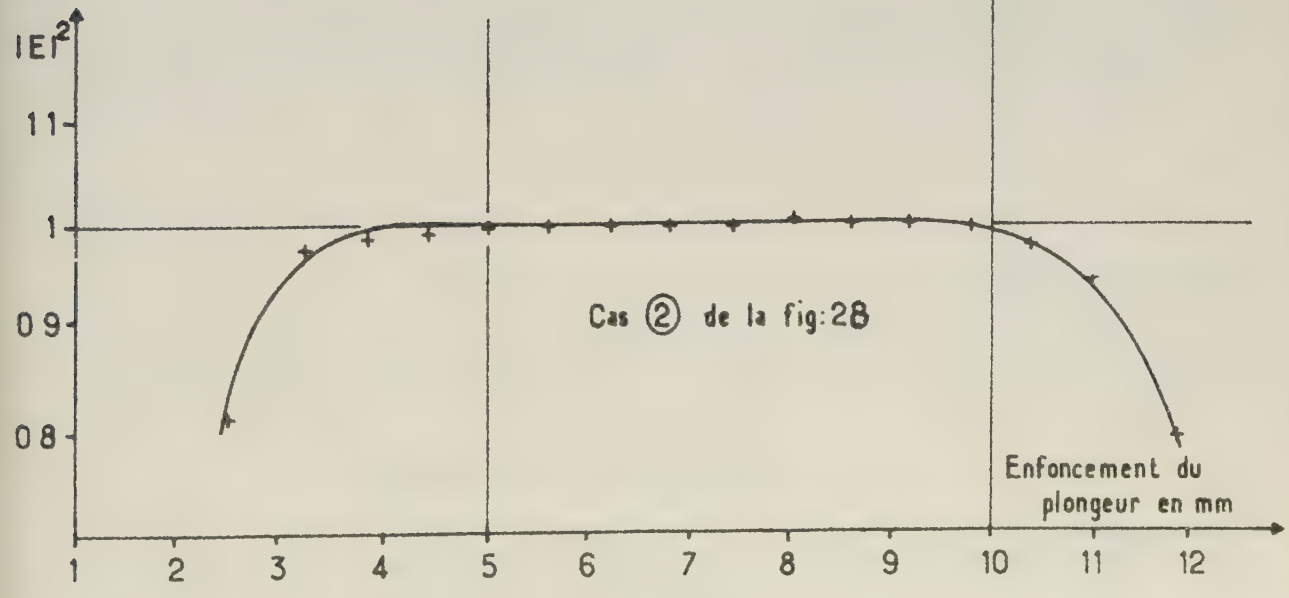

|E|²
1 1
1
0 9
0 8
Cas ② de la fig: 28
Enfoncement du plongeur en mm
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Fig: 27

dans l'échantillon, lorsque celui-ci s'approche d'une paroi s'explique par un effet capacitif.

Cette exploration nous a ainsi permis de déterminer la zone dans laquelle le champ électrique est homogène dans l'échantillon. Pour la hauteur de 10,16 mm de la cavité utilisée, lorsqu'on enfonce un petit cylindre diélectrique d'axe parallèle au champ électrique, le déplacement s'effectuant dans la direction du champ, la zone dans laquelle le champ est homogène est de 5 mm environ .

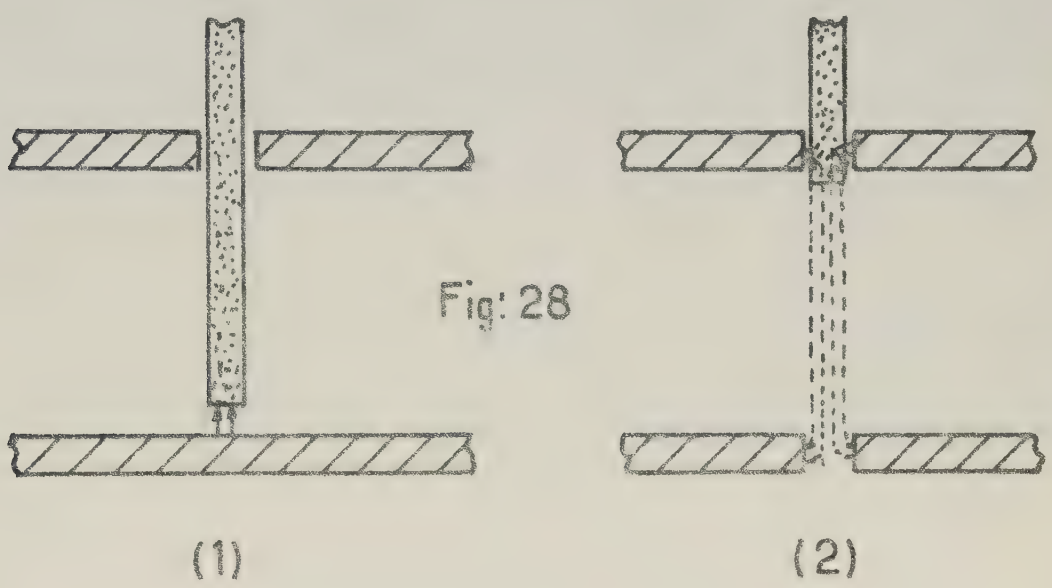


Fig: 28

Mesures diverses de permittivités complexes de solides.

Nous avons effectué des mesures sur des échantillons solides de permittivités diverses mais toujours inférieures à 10 (en partie réelle et imaginaire).

B. - Compensation solide-liquide.

Le liquide est contenu dans un tube en pyrex qui traverse la cavité de part en part, bien entendu dans un maximum de champ électrique. Le schéma de ce principe est donné Figure 29.

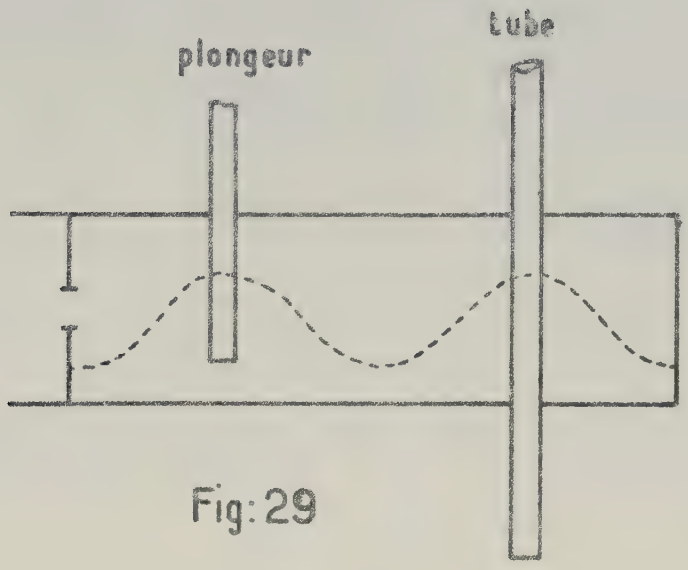


Fig: 29

A cause des ouvertures permettant le passage du tube en pyrex, comme nous l'avons dit plus haut, les lignes de champ électriques sont déformées de telle sorte que le champ n'est pas le même dans tout le liquide contenu dans la cavité. Ainsi, même si on connait les dimensions du tube, il est difficile de calculer l'intégrale {8}.

$$\iiint_{dv} (\varepsilon-1)\, \vec{E}_i \,.\, \vec{E}^{\,*} \, dv$$

Il est plus simple d'opérer par étalonnage, en déterminant l'effet d'un liquide de permittivité connue. Quelles que soient les caractéristiques du plongeur, nous aurons d'après l'équation (13) , en désignant par ε'_c la permittivité réelle du liquide et par δx_c le retrait du compensateur :

$$\varepsilon'_c - 1 = C^{te}\, \delta x_c$$

Si,à la place du liquide connu,on introduit un liquide de permittivité ε' , le retrait du compensateur sera δx et :

$$\varepsilon' - 1 = C^{te}\ \delta x$$

En faisant le rapport de ces deux dernières équations, on obtient

$$\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon'_c - 1} = \frac{\delta x}{\delta x_c}$$

et finalement :

$$\boxed{\varepsilon' - 1 = \left[\frac{\varepsilon'_c - 1}{\delta x_c}\right]\delta x} \qquad (16)$$

De même, si le liquide connu introduit en premier,a une valeur ε''_c, d'après (15), nous aurons :

$$\varepsilon''_c = C^{te}\ \delta\beta_c$$

Si le liquide inconnu a une valeur ε'' non nulle, nous aurons aussi :

$$\varepsilon'' = C^{te}\ \ \delta\beta$$

et :

$$\boxed{\varepsilon'' = \left[\frac{\varepsilon''_c}{\delta\beta_c}\right]\ \delta\beta} \qquad (17)$$

Avec cette méthode,nous pouvons déterminer des permittivités complexes de liquides allant jusqu'à 12 aussi bien en ε' qu'en ε'' , les tubes utilisés étant de 0,3 - 0,5 et 0,8 mm de diamètre. Les résultats obtenus, en accord avec ceux de la littérature, nous ont permis de penser que la perturbation restait toujours assez faible.

-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE VIII

CONSIDERATION THEORIQUE TRES SIMPLIFIEE DE LA COMPENSATION D'UN ECHANTILLON PLACE NON PLUS DANS UN MAXIMUM , MAIS SUR UN FLANC DE CHAMP ELECTRIQUE

Nous nous plaçons toujours dans le cas où on peut admettre le principe de la petite perturbation (Chapitre VII).

Nous supposons, en particulier, toujours qu'il n'y a pas de propagation dans l'échantillon. (Nous verrons expérimentalement que cela n'est plus vrai si ε' et ε'' sont trop importants). Reprenons l'équation (8) du Chapitre VII. μ est toujours égal à 1 donc :

$$\vec{P}_m = 0$$

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = -\frac{1}{4W} \iiint_{\delta V} \varepsilon_o \, (\varepsilon - 1) \, \vec{E}_i \cdot \vec{E}^* \, dv$$

Nous admettons aussi que ε est le même dans tout l'échantillon. Ensuite, nous admettons que le champ électrique dans l'espace occupé par l'échantillon avant son introduction est le même que dans l'échantillon (Ceci ne sera plus vrai dès que la valeur ε'' de ce dernier, deviendra un peu importante).

$\vec{E}$ est donc indépendant du petit volume et représente le champ au centre de l'échantillon liquide. Dans ces conditions :

$$\vec{E}_i \cdot \vec{E}^* = 4 E_o^2 \sin^2 \beta_o d$$

d désignant la distance de l'axe de l'échantillon au court-circuit fermant la cavité (côté opposé à celui de l'orifice de couplage).

Puisqu'il n'y a pas propagation, nous pouvons écrire que $\vec{E}$ est indépendant de ε et nous avons alors :

$$\iiint_{\delta V} \varepsilon_o \, (\varepsilon - 1) \, \vec{E}_i \cdot \vec{E}^* \, dv = 4 \varepsilon_o (\varepsilon - 1) \, E_o^2 \cdot \sin^2 \beta_o . d \cdot \delta V$$

L'équation de perturbation s'écrit dans le cas du petit cylindre de diamètre a et de hauteur h :

$$\frac{\delta\omega_c}{\omega_{co}} = -\frac{\varepsilon_o}{4W}\left(\frac{\pi h a^2}{4}\right)(\varepsilon-1)\,(4\,E_o^2)\sin^2\beta_o\,d$$

Lorsqu'après l'introduction du liquide, la fréquence réelle de résonance est ramenée à sa valeur initiale, par retrait d'un petit cylindre compensateur, comme nous l'avons indiqué au Chapitre VII, nous aurons:

$$\frac{\varepsilon_o\,(\varepsilon'_c-1)\,|E_o|^2\,\left|\frac{\pi}{4}\phi^2\right|}{4\,W}(x-x_o) = \frac{\varepsilon_o\,(\varepsilon'-1)}{4\,W}\left[\frac{ha}{4}\right]^2|E_o|^2\sin^2\beta_o\,d$$

soit :

$$(x - x_o) = C_1\,(\varepsilon'-1)\sin^2\beta_o\,d \qquad (18)$$

avec $$C_1 = \frac{ha^2}{\pi\phi^2(\varepsilon'_c - 1)}$$

On obtient de même :

$$\delta\beta = C_2\,\varepsilon''\sin^2\beta_o\,d \qquad (19)$$

avec :

$$C_2 = \frac{-\varepsilon_o\,ha^2\,|E_o|^2}{4\,W}$$

en admettant que W soit constant.

Ainsi, nous voyons que, s'il est possible de faire varier d , nous pourrons faire varier $(x - x_o)$ de 0 à $C_1\,(\varepsilon' - 1)$ et $\delta\beta$ de 0 à $C_2\,\varepsilon''$.

C'est l'objet du dispositif "déplaceur de champ" que nous allons décrire dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IX

CONCEPTION, REALISATION ET ETUDE D'UN "DEPLACEUR DE CHAMP"

Cette étude a été réalisée avec la collaboration de J.L. SALEFRAN étudiant de 3ème Cycle {37}.

IX - 1 - INTRODUCTION. -

Le problème suivant se posait : faire varier le champ au niveau du tube (ou autrement dit (β_o d)) ; ceci évidemment en maintenant constante la fréquence complexe de résonance de la cavité. La solution du déplacement du tube ayant été écartée pour des raisons invoquées précédemment, il fallait donc imaginer un élément que nous désignerons par "déplaceur de champ" ou simplement Φ et dont les caractéristiques "a priori" devaient être les suivantes :

- pertes quasiment nulles ;
- permittivité ε' pas trop élevée (voisine ou inférieure à 2) ;
- forme telle qu'il n'y ait pas de perturbation sur la résonance de la cavité, tout en permettant le passage du tube porte-échantillon (forme anti-reflet) ;
- déplacement dans la cavité par commande extérieure ;
- indépendance vis-à-vis de la fréquence en vue d'un usage plus général (ce qui écartait l'usage de lames quart d'ondes);

Nous en avons donné le principe dans un compte rendu {10} .

IX - 2 - ETUDE THEORIQUE. -

Considérons un milieu (1) de permittivité $\varepsilon' > 1$ et $\varepsilon'' = 0$. La longueur d'onde guidée dans cet élément sera différente de celle du vide. Nous aurons :

$$\lambda_{g_1} < \lambda_g$$

Soient H et H' deux plans théoriques limitant le milieu (1) perpendiculaires au sens de la propagation et plaçons (1) devant un court-circuit plan, parallèle à H et H'. Une onde UHF se réfléchit sur le court-circuit H_{cc} à travers (1) et il y a formation d' ondes stationnaires. Les surfaces de séparation du milieu (1) au milieu (0) sont telles qu'il n'y a pas reflexion en H et H'.

Sur la Figure 30, nous avons représenté le plan contenant le champ électrique et la direction de propagation. L'axe du tube parallèle à $\vec{E}$, (H) (H') et (H_{cc}) est figuré par TT'.

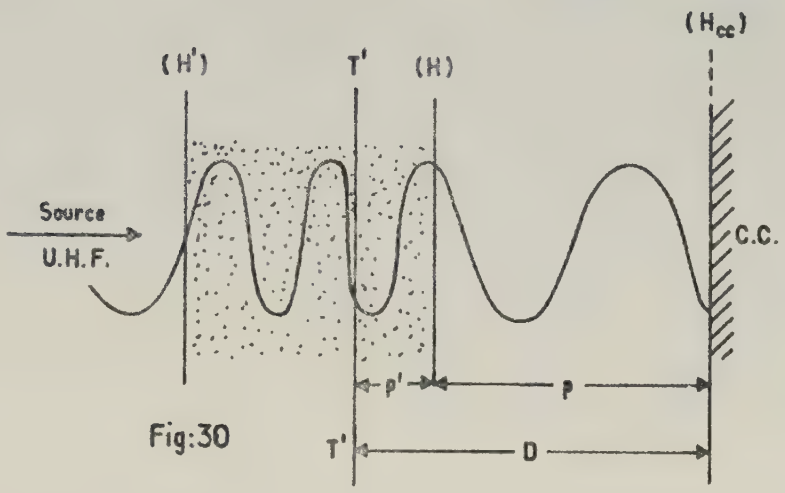


Fig:30

A- Calcul du champ suivant l'axe TT'.

Désignons par D la distance constante de TT' au court-circuit, par p la distance de (H) à (H_{cc}) et par p' celle de l'axe TT' à (H). Nous avons, bien sûr :

$$p + p' = D$$

L'expression du champ électrique en (H), mais du côté de (H_{cc}) sera :

$$E_o = e_o \sin \frac{2\pi}{\lambda_{g_o}} p$$

(en omettant le facteur "temps").

A l'intérieur de (1) en (TT') il sera :

$$E_1 = e_1 \sin \frac{2\pi}{\lambda_{g_1}} (p' + \delta)$$

Il n'y a pas de perte en (1) ; nous admettrons donc que $e_o = e_1 = e$. En (H), nous écrirons que :

$$E_1 = E_o$$

mais en (H), $p' = 0$; par conséquent ; $\sin \frac{2\pi}{\lambda_{g1}} \delta = \sin \frac{2\pi}{\lambda_{go}} p$:

$$\delta = \frac{\lambda_{g1}}{\lambda_{go}} p + k \lambda_{g1}$$

Au niveau du tube, nous aurons donc :

$$E_1 = e \sin \frac{2\pi}{\lambda_{g1}} \left[(D-p) + \frac{\lambda_{g1}}{\lambda_{go}} p + k \lambda_{g1} \right] \qquad (22)$$

$$E_1 = e \sin 2\pi \left[p \left(\frac{1}{\lambda_{go}} - \frac{1}{\lambda_{g1}} \right) + \frac{D}{\lambda_{g1}} + k \right]$$

Si nous plaçons en TT' un échantillon cylindrique, en conservant les conditions énoncées au chapitre précédent, nous avons :

$$\vec{E}_{i1} = \vec{E}_1^* = e \sin 2\pi \left[p \left(\frac{1}{\lambda_{go}} - \frac{1}{\lambda_{g1}} \right) + \left(\frac{D}{\lambda_{g1}} + k \right) \right]$$

Si on pose $p = p_o$, lorsque :

$$\left[p \left(\frac{1}{\lambda_{go}} - \frac{1}{\lambda_{g1}} \right) + \left(\frac{D}{\lambda_{g1}} + k \right) \right] = 0$$

on obtient :

$$p_o = - \left(\frac{D}{\lambda_{g1}} + k \right) \left(\frac{\lambda_{go} \lambda_{g1}}{\lambda_{g1} - \lambda_{go}} \right)$$

En utilisant le même raisonnement et les conditions qui aboutissent aux équations (18) et (19) on obtient alors :

$$(x - x_o) = C_1 (\varepsilon' - 1) \sin^2 2\pi (p-p_o) \left(\frac{\lambda_{go} - \lambda_{g_1}}{\lambda_{go} \cdot \lambda_{g1}} \right)$$

$$\delta\beta = C_2 \varepsilon'' \sin^2 2\pi (p-p_o) \left(\frac{\lambda_{go} - \lambda_{g_1}}{\lambda_{g_1} \cdot \lambda_{go}} \right) \qquad (23)$$

B - Calcul du déplacement nécessaire de l'élément pour passer d'un maximum à un minimum de champ en TT'.

Le champ électrique est nul au niveau du tube, comme nous venons de le définir pour $p = p_o$. Il sera maximum lorsque :

$$2\pi (p-p_o) \frac{\lambda_{go} - \lambda_{g_1}}{\lambda_{go} \lambda_{g_1}} = (2k' + 1) \frac{\pi}{2}$$

Le plus petit écart pour passer d'un minimum à un maximum sera donc :

$$p_{max} - p_o = \frac{1}{4} \frac{\lambda_{go} \lambda_{g_1}}{\lambda_{go} - \lambda_{g_1}} \qquad (24)$$

IX - 3 - APPAREILLAGE ET METHODE D'ETUDE EXPERIMENTALE. -

Mesure des déplacements de minimum.

Pour étudier Φ et les autres éléments de la cavité (plongeurs, tige permettant la commande des déplacements de ϕ) , nous avons utilisé une ligne de mesure court-circuitée. Dans le cas de Φ , nous voulions que le déplacement de minimum soit voisin de $\lambda_{go}/4$, à $k\,\lambda_{go}/2$ près (cette valeur de $\lambda_{go}/4$ est absolument arbitraire mais elle conditionne évidemment la longueur de la cavité dans laquelle sera placé l'élément.

A) - Schéma du montage utilisé :

Sur la Figure 31 , nous montrons le schéma de montage utilisé pour l'étude de Φ et des divers autres éléments utilisés et dont nous parlerons plus loin :

- la source hyperfréquence stabilisée à 9.455 MHz et un atténuateur Philips, étalonné à lecture directe.

- un isolateur à ferrite qui permet d'isoler l'ensemble, source stabilisée du reste du montage .

- une ligne de mesure Philips (type PP 4385 X). L'énergie prélevée dans la ligne est détectée par un cristal qui débite lui-même dans un galvanomètre auquel il est relié.

- un élément de guide dans lequel on place l'élément à étudier .

- enfin, un court-circuit terminal, d'abord mobile pour une première série d'expériences, puis fixe et percé en son centre d'un trou de très faible diamètre pour permettre le passage d'une tige de plexiglas qui commande les déplacements de Φ . Les déplacements sont assurés et contrôlés à l'aide d'un dispositif micrométrique.

B - Méthode de mesure des déplacements de minimum :

Cas général (Figure 32).

Pour mesurer les déplacements de minimum provoqués par l'élément ϕ , on utilise, bien entendu, la méthode classique qui consiste à relever la position d'un minimum dans la ligne court-circuitée sans l'élément, puis avec ce dernier. La distance qui sépare les deux positions nous donne le déplacement cherché à $k \lambda_{go}/2$ près. En réalité, cette méthode est assez longue et fastidieuse.

Cas de faibles déplacements sans variation de T.O.S.

Nous avions ici à déterminer des séries de déplacements (Figure 33) et nous voulions essentiellement qu'ils soient les plus faibles possible . Nous avons imaginé une méthode rapide et précise pour la détermination des faibles déplacements de minimum lorsqu'il n'y a pas de perte dans la ligne.

Dans ce cas précis, il y a simplement translation des lignes de champ dans le guide sans affectation de l'amplitude de ces derniers (Figure 34).

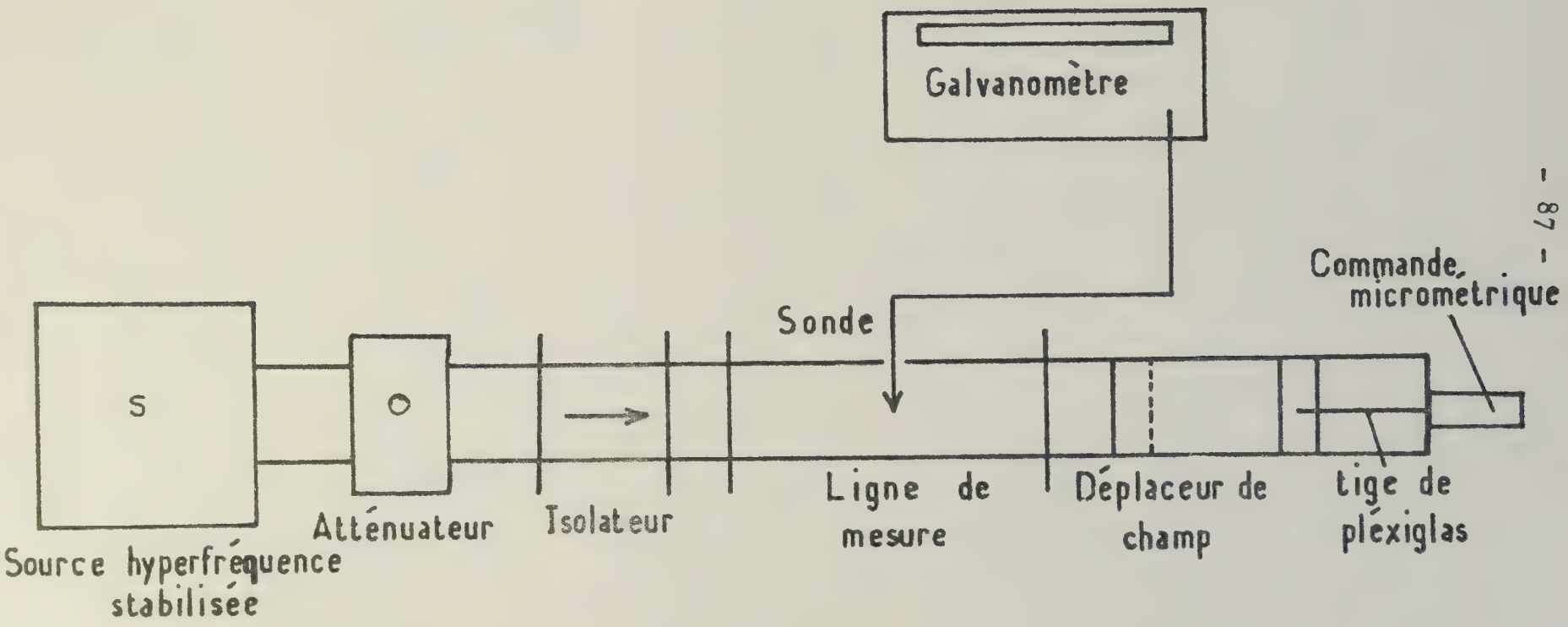


Schéma du montage. Fig: 31

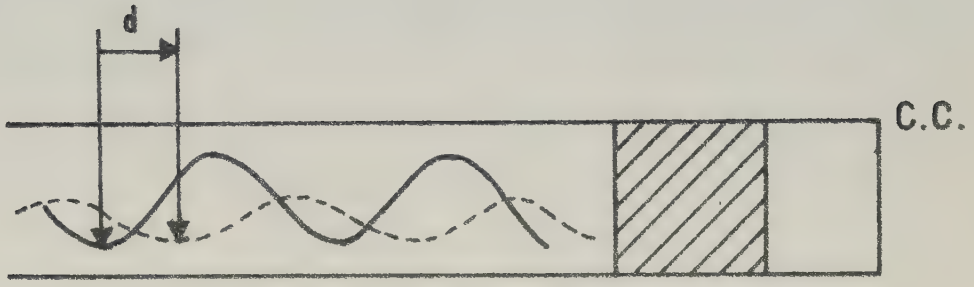


Fig: 32

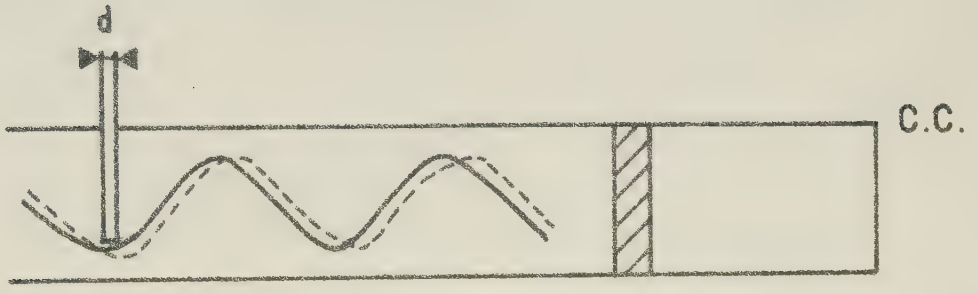


Fig: 33

On place donc la sonde de la ligne de mesure sur le flanc de l'onde stationnaire. Elle prélève alors une certaine puissance qui, détectée, est lue au galvanomètre. La réponse du détecteur étant quadratique, en déplaçant la sonde, nous obtenons sur un graphique la déviation du spot, en fonction de la position " d " de la sonde, sous forme d'une sinusoïde.

La réciproque est évidemment vraie et si le train d'ondes stationnaires se déplace par rapport à la sonde fixe, nous aurons encore une variation de θ en sinusoïde. Mais, sur le flanc, au voisinage du point d'inflexion, on peut assimiler la sinusoïde à une droite faisant un angle α avec l'horizontale.

On peut écrire : $\Delta\theta = \text{tg}\,\alpha \,.\, \Delta d$

avec $\text{tg}\,\alpha = C^{te}$.

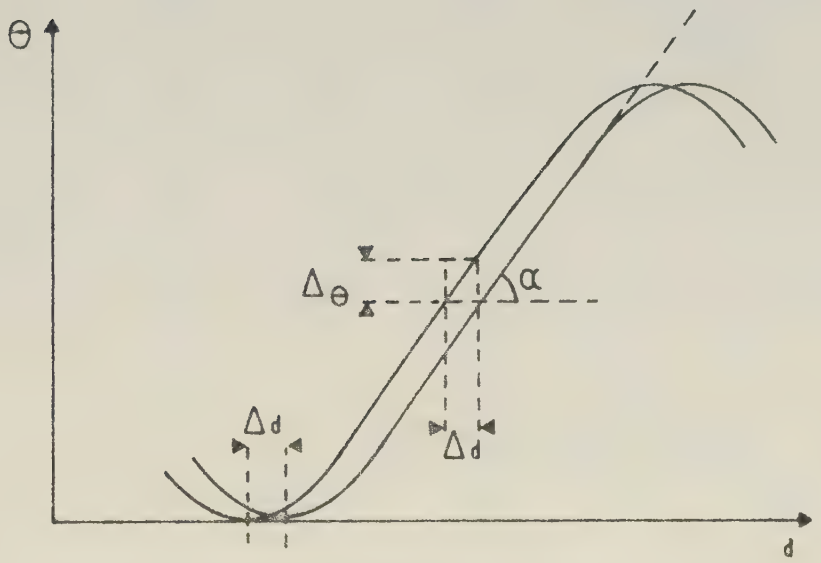


Fig: 34

Pour détecter de petits écarts Δd , il suffit donc de lire au galvanomètre $\Delta\theta$. On peut même connaître très exactement Δd en détermi-

nant tg α . En réglant la puissance incidente de la source à l'aide de l'atténuateur, on peut arriver à exprimer tg α par un nombre simple. Nous donnons un exemple Figure 35, où tg α ≃ 1 , en exprimant les positions de minimum d_m en mm et en portant θ,déviation du galvanomètre, (la puissance détectée dans un maximum correspondant à 400). Sur cette figure, nous avons porté en haut θ , en bas les positions de minimum d_m en fonction du déplacement d_e d'un petit élément diélectrique,par rapport au court-circuit fixe.

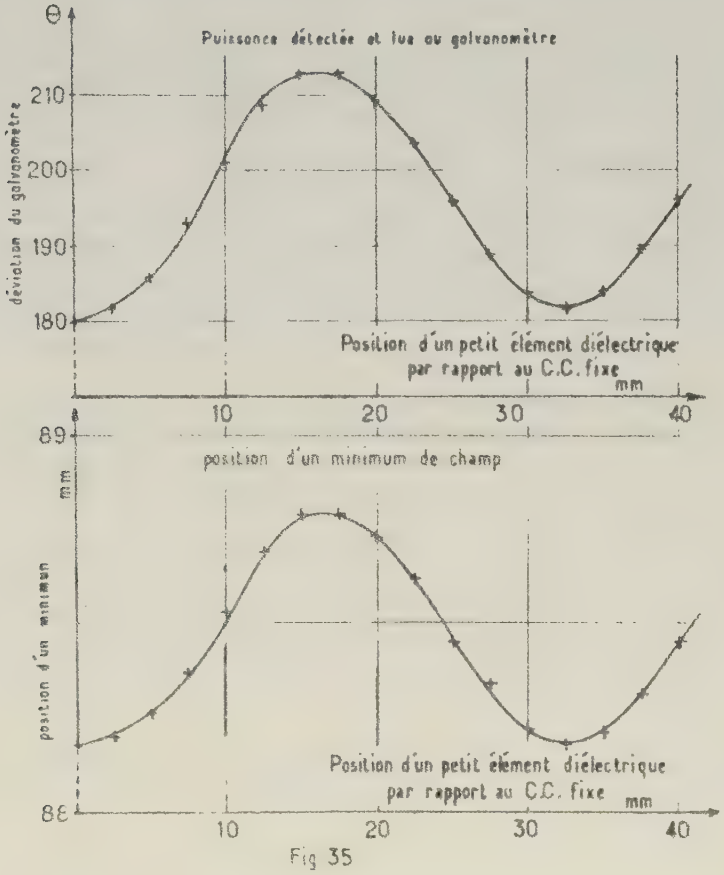


Fig 35

IX - 4 - REALISATION ET ETUDE EXPERIMENTALE DU "DEPLACEUR DE CHAMP" DESIGNE PAR Φ. -

A. - Matériau utilisé :

Le matériau doit , nous l'avons dit, avoir des pertes presque

nulles ($\varepsilon'' = 0$) , une permittivité ε' faible , une perméabilité $\mu = 1$. Nous avons choisi l'"Ecofoam" ($\varepsilon' = 1{,}6$; $\varepsilon'' \simeq 0$; $\mu = 1$) matière particulièrement facile à usiner.

B. - Forme géométrique de Φ:

Nous sommes partis initialement d'un parallélépipède rectangle. Une des sections rectangulaires a pour dimensions celles d'un guide d'ondes (22,86 × 10,16 mm) très légèrement inférieur pour permettre un déplacement aisé de l'élément dans le guide.

Cet élément placé dans le guide court-circuité provoque des déplacements de minimum en avant, variables avec sa position par rapport à ce dernier, par suite des réflexions sur les surfaces d'entrée et de sortie.

Nous l'avons alors usiné de façon à modifier l'angle α de ses surfaces par rapport à la direction de propagation. Cet angle au départ, est égal à $\pi/2$. Nous nous sommes arrêtés dès que nous avons obtenu de très faibles variations de position des minima à l'avant pour diverses positions de l'élément dans le guide.

C. - Résultats expérimentaux de l'étude de Φ:

a) Détermination de α.

Après avoir introduit l'élément entre la ligne de mesure et le court-circuit mobile, nous avons étudié tout d'abord les déplacements d'un minimum en fonction du déplacement du court-circuit. Avec l'élément diélectrique usiné de telle sorte que $\alpha = \pi/2$, on obtient la courbe (C_1) au lieu de la droite (d) inclinée de - 45° , qui correspond au guide vide (Figure 37).

En diminuant α conformément au schéma de la Figure 36, on obtient des courbes (C_2) , (C_3) , ... par exemple, qui se rapprochent d'une droite

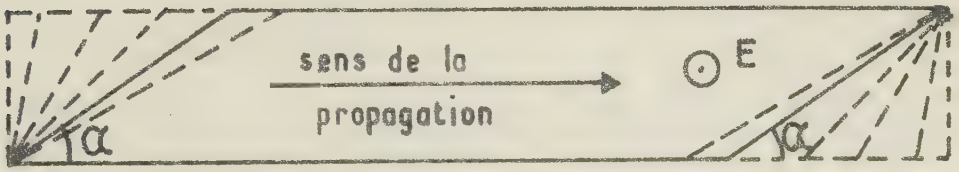


Fig:36

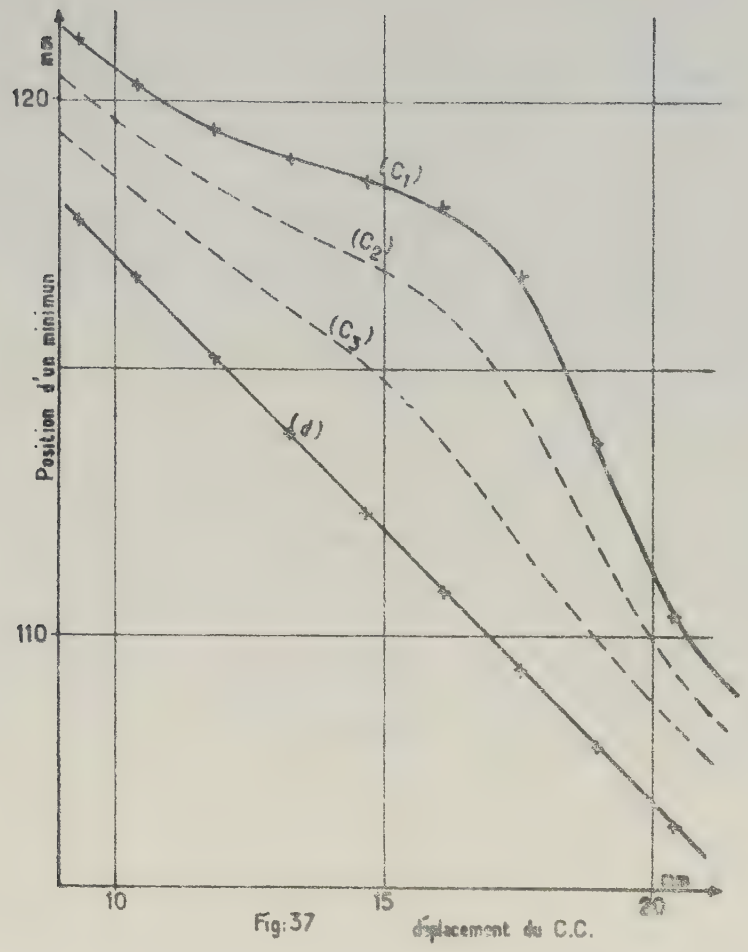


Fig:37

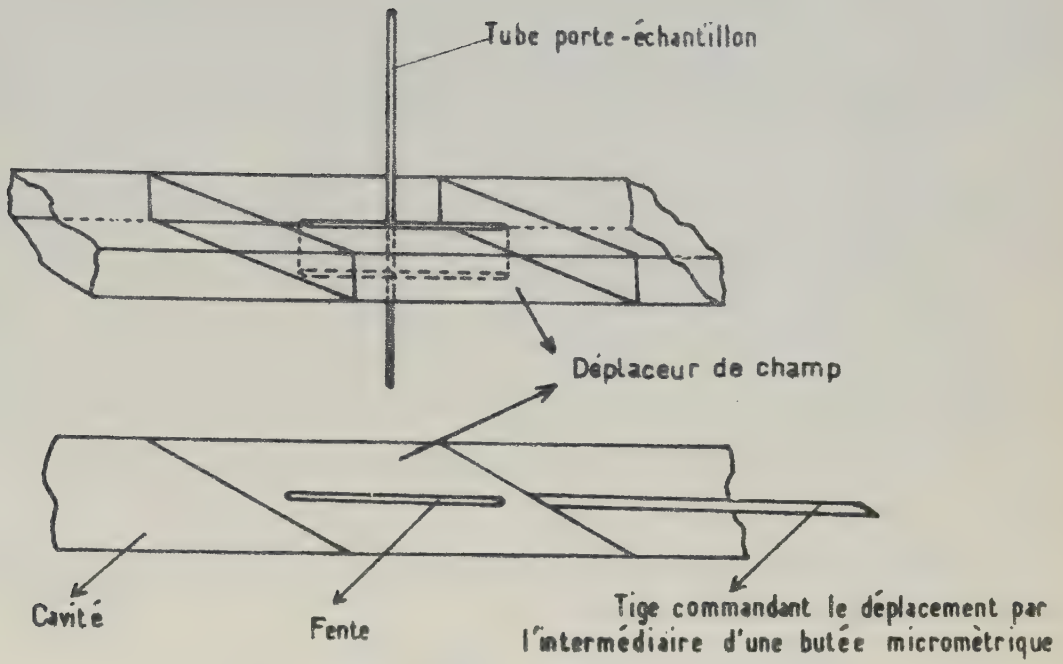
inclinée à - 45° (Figure 37). Nous avons obtenu sensiblement une droite pour un angle α voisin de 30°.

b) Forme définitive :

Pour permettre le passage du tube porte-échantillon nous avons pratiqué une fente longitudinale médiane, parallèle au petit côté du guide conformément au schéma de la Figure 38. Enfin, une tige de plexiglas lui sera adjointe pour permettre la commande de son déplacement.

c) Défauts résiduels :

En fait, la dernière courbe c , obtenue avec l'angle α choisi n'est pas rigoureusement droite. L'étude des déplacements de minimum à



DEPLACEUR DE CHAMP Fig: 38

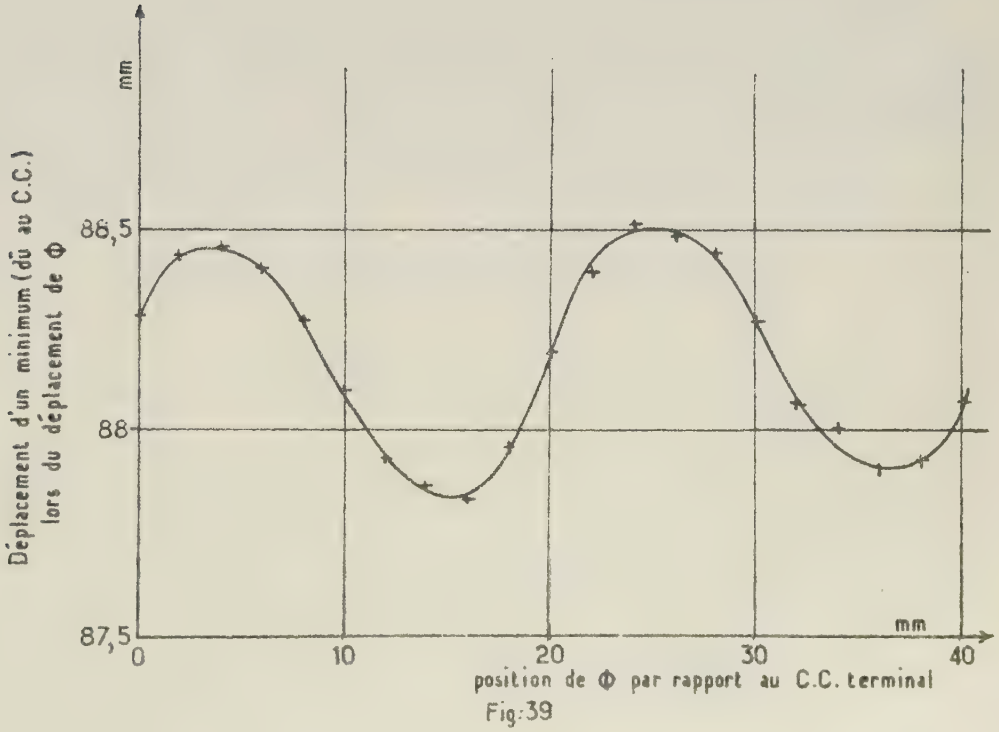


Fig: 39

l'avant de Φ nous a donné les résultats présentés Figure 39.

Les fluctuations de positions d'un minimum sont d'allure sinusoïdale et de période 22 mm (en déplacement de Φ par rapport au court-circuit).

Les imperfections mécaniques de Φ et la fente en sont la cause.

d) Etude de la répartition du champ électrique à l'intérieur de la fente :

Afin d'étudier la répartition du champ électrique à l'intérieur de la fente, nous avons placé Φ dans la ligne de mesure et enfoncé la sonde dans la fente de Φ (Figure 40). La déviation du galvanomètre auquel est reliée la sonde par l'intermédiaire d'un détecteur, est proportionnelle à $|E|^2$.

Deux séries d'études complémentaires ont été réalisées conformément au schéma de la Figure 40.

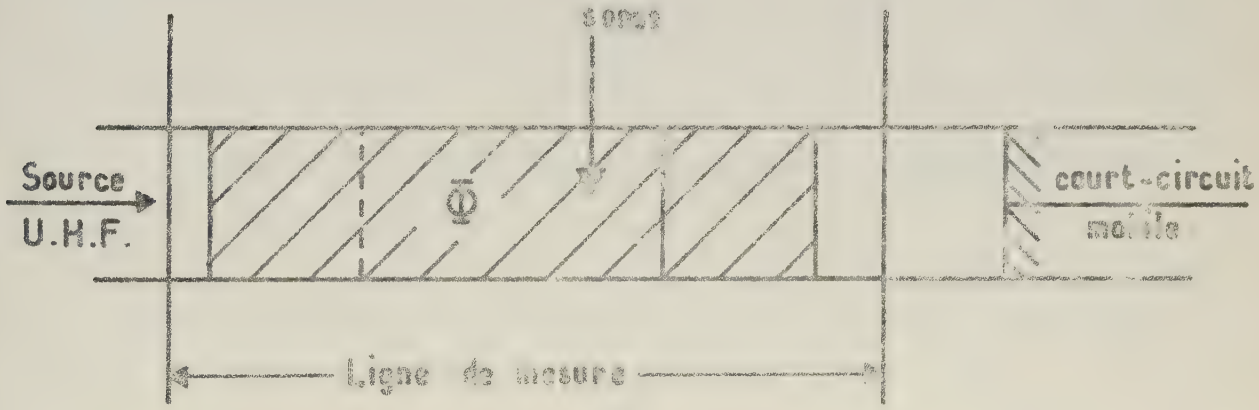


Fig:40

- déviation du galvanomètre en fonction du déplacement de la sonde pour diverses positions de Φ par rapport au court-circuit (Figure 41)

- déviation du galvanomètre en fonction du déplacement de Φ par rapport au court-circuit pour diverses positions de la sonde (Figure 42).

Les deux réseaux de courbes se déduisent évidemment l'un de l'autre point par point.

Ainsi, on voit nettement qu'en choisissant une position de sonde donnée, par exemple TT' sur le réseau de courbes de la Figure 41 , on peut obtenir toutes les valeurs de champ électrique (au carré), à ce niveau, par simple déplacement de Φ (Courbe "2" de la Figure 42) , comme nous l'avions prévu et calculé.

Les courbes de ces réseaux devraient être des sinusoïdes. Les écarts à ces courbes idéales sont dus aux imperfections mécaniques et aux réflexions parasites.

La longueur d'onde $\lambda_{g\varepsilon}$ à l'intérieur de l'élément peut se calculer. On sait, en effet, que:

$$\frac{1}{\lambda_\varepsilon^2} = \frac{1}{\lambda_{g\varepsilon}^2} + \frac{1}{\lambda_c^2}$$

et lorsqu'il n'y a pas de perte : $\lambda_\varepsilon = \frac{\lambda}{\sqrt{\varepsilon'}}$

ce qui permet d'écrire (*) :

$$\lambda_{g\varepsilon} = \frac{\lambda . \lambda_c}{\sqrt{\varepsilon' . \lambda_c^2 - \lambda^2}}$$

On trouve un $\lambda_{g\varepsilon}$ légèrement supérieur au $\lambda_{g\varepsilon}$ théorique à cause de la fente pratiquée dans Φ.

Avec λ = 3,18 cm ; λ_c = 4,57 cm et ε' = 1,6 , le calcul donne $\lambda_{g\varepsilon}$ = 3,01cm.Expérimentalement, on trouve 3,16 cm, ce qui est très voisin de 3,18 cm mais est supérieur à 3,01 cm.

IX - 5 - ETUDES SYSTEMATIQUES EXPERIMENTALES DES DIVERS DEPLACEMENTS DE MINIMUMS LIES AU DEPLACEMENT DE Φ ET ETUDES DE LEURS ELIMINATIONS . -

Nous allons ici examiner et étudier systématiquement toutes les causes de variations de position d'un minimum à l'avant de Φ , provoquées par le déplacement de ce dernier.

(*) λ, λ_ε sont respectivement les longueurs d'ondes libres dans l'air et le diélectrique .
λ_g , $\lambda_{g\varepsilon}$ sont les longueurs d'ondes guidées correspondantes
λ_c est la longueur d'ondes de coupure.

Variation du champ électrique à l'intérieur de la fente du "déplaceur de champ" pour différentes positions de celui-ci par rapport au court-circuit

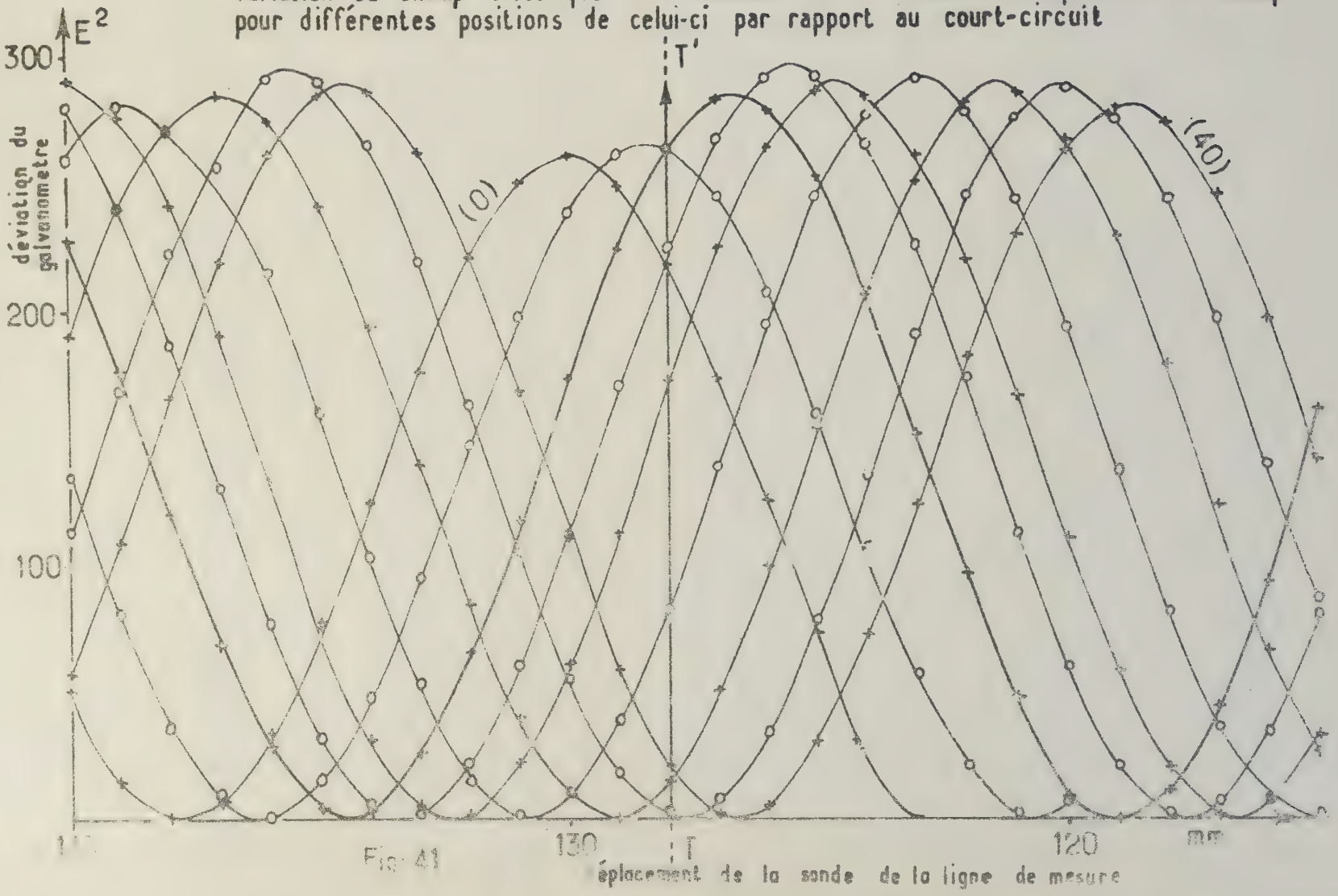


Fig. 41

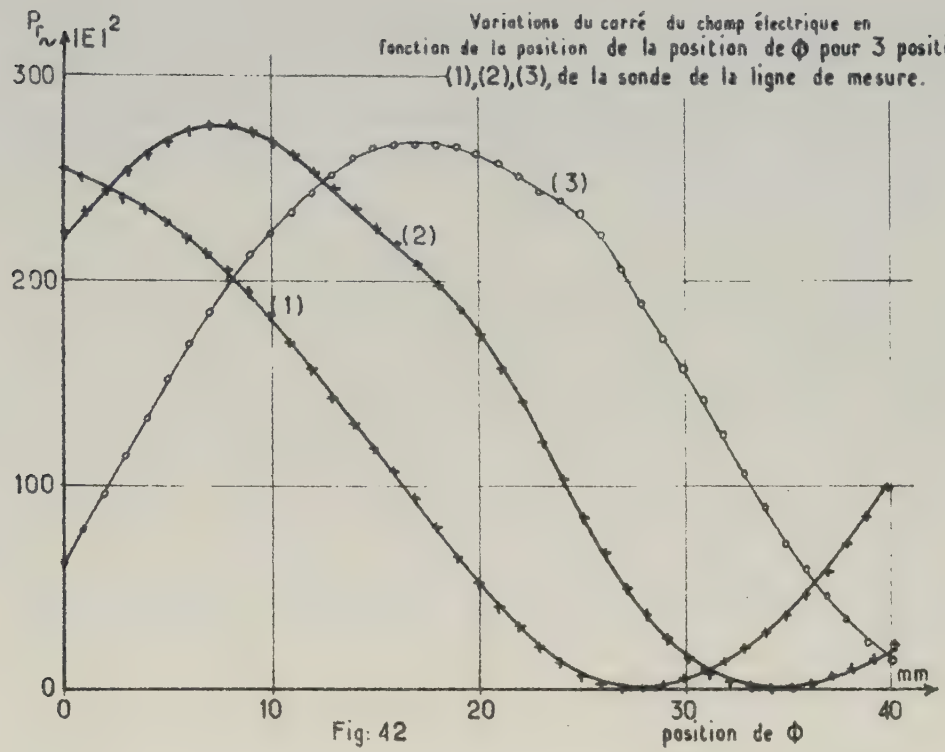


Fig: 42

Voici d'où proviennent les différents effets :

- déplacement de Φ (effet résiduel dont nous avons déjà parlé) ;

- enfoncement de la tige liée à Φ et permettant de commander ces déplacements ;

- le tube de pyrex qui doit contenir l'échantillon liquide dans la cavité et qui se trouve dans la fente de Φ , parallèlement au champ électrique d'intensité variable.

L'appareillage et la technique sont toujours ceux décrits au II de ce chapitre.

Pour simplifier l'écriture, nous allons désigner par d la position d'un minimum dans la ligne de mesure. Ce que nous voulons donc, c'est avoir le plus possible :

$$d = C^{te}$$

quelle que soit la position de Φ.

Pour cette étude, les déplacements de Φ par l'intermédiaire de la tige de plexiglas ont été effectués à l'aide d'un dispositif micrométrique fabriqué au Laboratoire. Ce dispositif permet des déplacements de 0 à 40 mm. Toutes les études ont été effectuées sur cette distance. Nous désignerons par p l'abscisse lue sur l'échelle micrométrique.

Etude de d = f(p) pour :

a) la tige de commande de Φ (en plexiglas de diamètre voisin de 2 mm).

Cette tige se déplace perpendiculairement au champ électrique (Figure 43). La constante diélectrique du plexiglas est relativement peu élevée ($\varepsilon' \simeq 2{,}60$). De plus, le champ électrique dans la tige se trouve inférieur au champ appliqué (42).

$$\vec{E}_{tige} = \frac{2}{\varepsilon'+1} \vec{E}_{appl} \simeq 0{,}55 \vec{E}_{appl}$$

Les effets du déplacement de cette tige sont donc assez faibles.

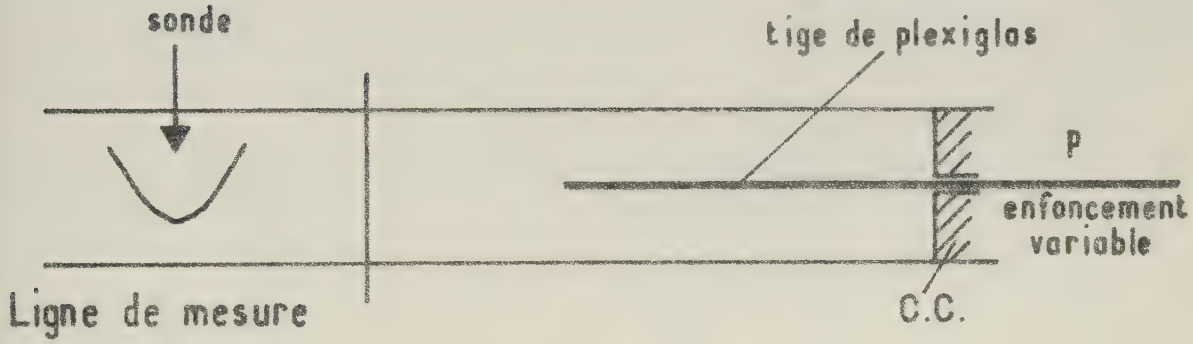


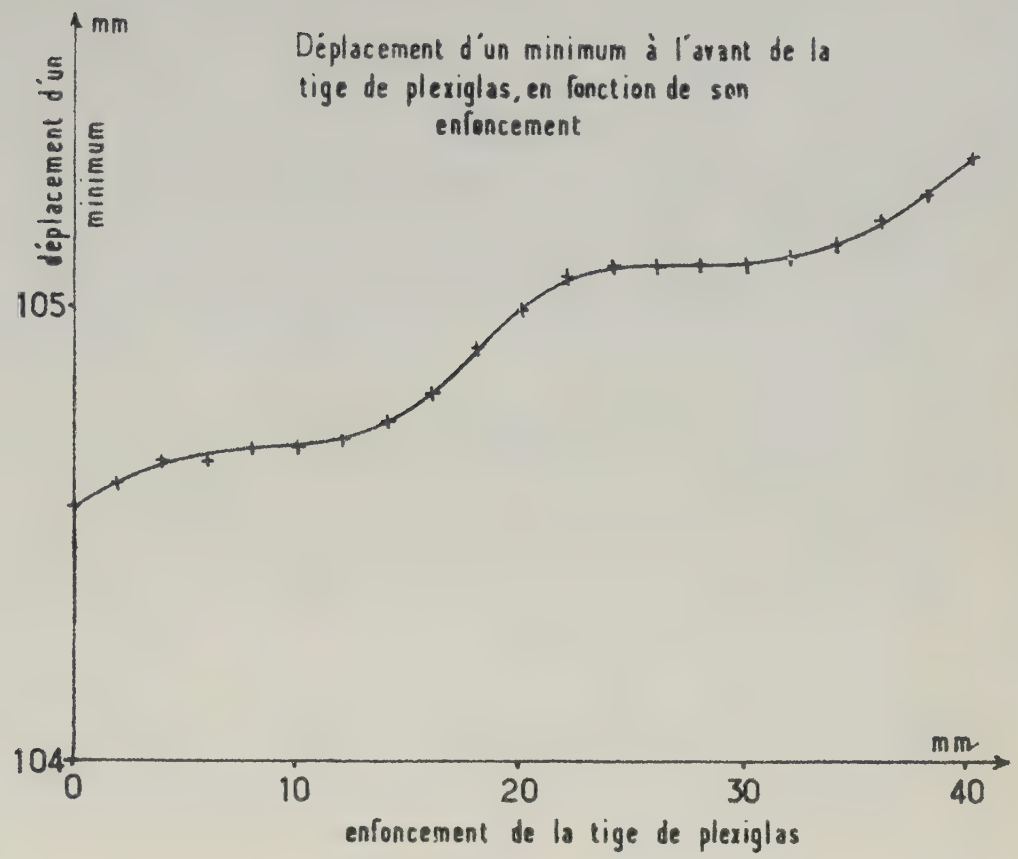
Fig: 43

Sur la Figure 44 (figure du haut) nous avons représenté d = f(p) pour cette tige.

b) la tige de plexiglas et Φ.

C'est la somme des effets. La courbe est aussi représentée Figure 44 (Figure du bas).

c) la tige de plexiglas avec Φ traversé par le tube de pyrex.


Déplacement d'un minimum à l'avant de la tige de plexiglas, en fonction de son enfoncement
mm
déplacement d'un minimum
105
104
0
10
20
30
40
mm
enfoncement de la tige de plexiglas

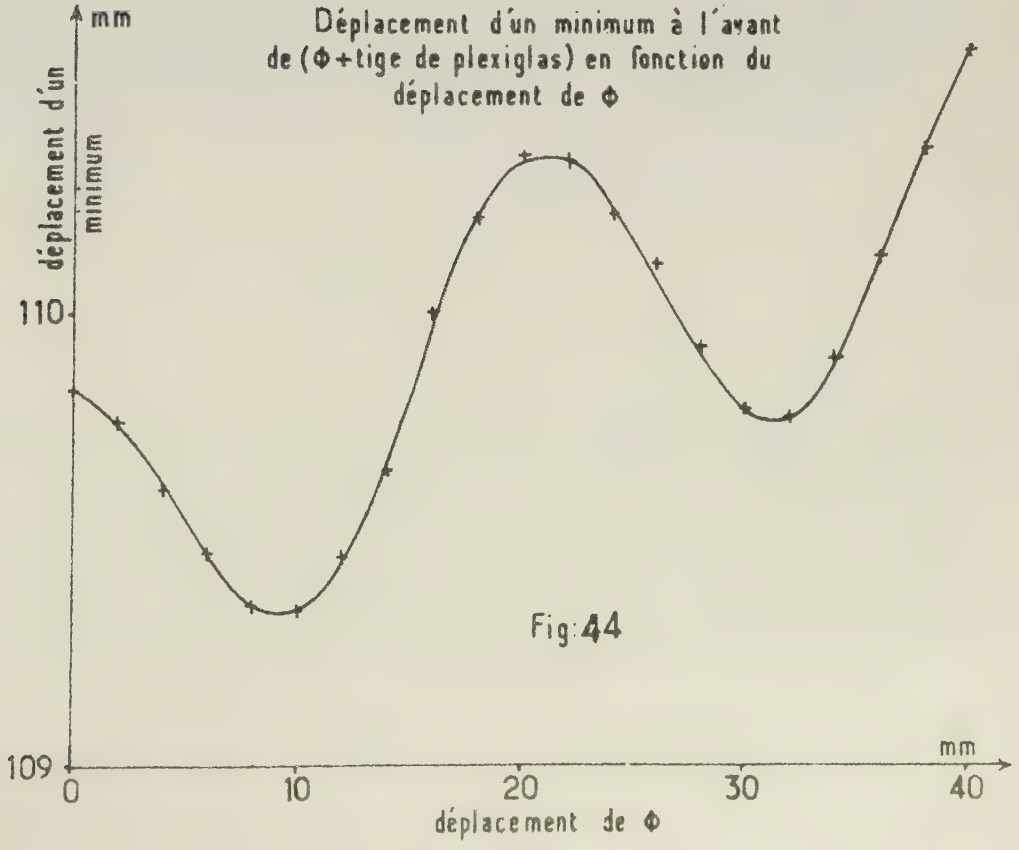

Déplacement d'un minimum à l'avant de (Φ + tige de plexiglas) en fonction du déplacement de Φ
mm
déplacement d'un minimum
110
109
0
10
20
30
40
mm
déplacement de Φ

Fig: 44

Cette étude a été réalisée à l'intérieur même de la cavité, ouverte, (c'est-à-dire sans coupleur). Nous avons ainsi étudié la répartition du champ électrique. Cette répartition en fonction de p avait été prise au hasard. Rappelons que la position p = 0 est arbitraire et qu'il suffit de modifier la longueur de la tige pour déplacer d'autant la répartition du champ par rapport à p.

En rapportant sur un même graphique l'effet de Φ et de la tige ensemble., nous avons vu apparaître l'effet du tube de pyrex, par différence. Les déplacements de minimum dus au tube de pyrex sont proportionnels au carré du champ électrique, comme on pouvait s'y attendre. Ceci nous a amenés,comme cela était prévisible,à inverser l'effet dû au tube de pyrex en déplaçant Φ par rapport à la tige. Le champ définitivement adopté au niveau du tube,en fonction du déplacement p ,est représenté Figure 45.

Pour éliminer les dernières fluctuations de d , en fonction de p , nous avons imaginé d'utiliser un petit élément diélectrique que nous désignerons par "compensateur automatique". Cet élément placé judicieusement sur la tige (Figure 46) permet de compenser éventuellement,en partie, les fluctuations résiduelles. Cet élément n'est pas toujours indispensable.

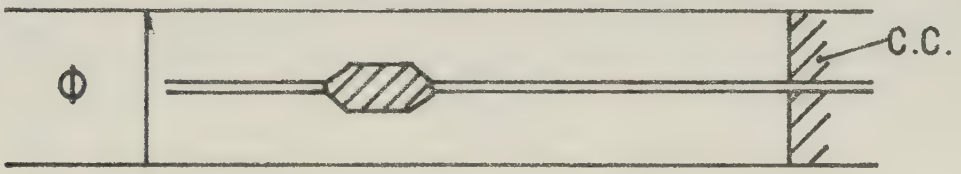


Fig: 46

Lors de la réalisation d'un premier "déplaceur de champ", nous avions obtenu les courbes de la Figure 47, qui représentent les fluctuations de d en fonction de p ,pour diverses positions du compensateur automatique. La courbe, en trait plein,correspond à la position qui avait été retenue. Ce n'est pas encore une horizontale parfaite, ce qui prouve la nécessité d'un compensateur de réglage manuel, que l'on placera dans la cavité. Dans la réalisation d'un second "déplaceur de champ", ce compensateur de réglage a d'ailleurs suffi pour éliminer les dernières fluctuations

dues au déplacement de Φ et nous n'avons pas eu besoin d'un compensateur automatique.

En conclusion, nous avons réalisé un "déplaceur de champ" qui permet de faire varier l'intensité du champ électrique au niveau du tube de mesure de 0 au maximum, sans faire varier notablement les champs à l'avant du dispositif. Des améliorations pourront certainement être apportées dans la qualité mécanique de ce dernier en diminuant encore les effets parasites.

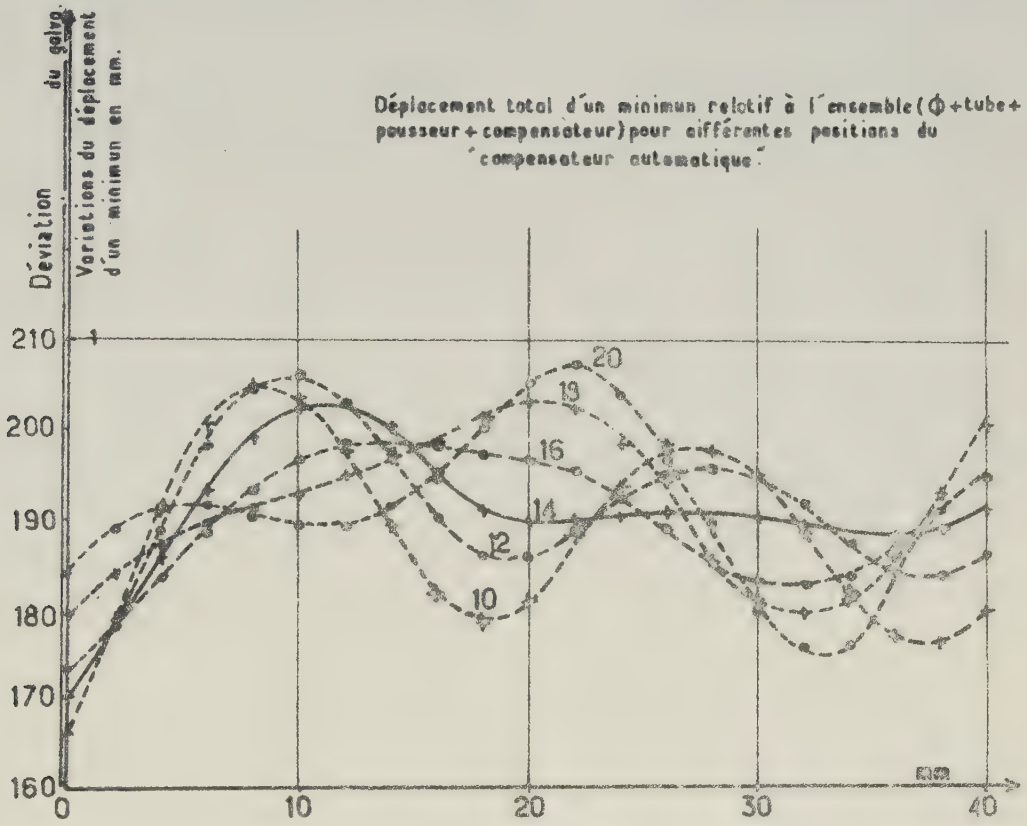


Fig: 47 Enfoncement de la tige de plexiglass

-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE X

DESCRIPTION GENERALE DU MONTAGE ET DE LA CAVITE

Avant de donner l'étude du "déplaceur de champ" placé à l'intérieur de la cavité résonnante, nous allons, tout de suite, décrire l'ensemble du montage.

Il comprend trois parties :

- la source hyperfréquence;
- le dispositif de mesure de la puissance réfléchie sur la cavité ;
- la cavité de mesure.

X - 1 - La source hyperfréquence :

Elle comprend elle-même :

- le klystron 2 K 25 et son alimentation ;
- entre deux isolateurs, un coupleur directif (10 dB) et un atténuateur étalonné. Le coupleur directif prélève une partie de la puissance issue de la source pour l'envoyer à travers une cavité résonnante de référence, sur un détecteur lui-même relié à la stabilisation de fréquence du même type que celle décrite dans la première partie, Chapitre V.
- l'atténuateur permet d'amener exactement la puissance incidente à la valeur désirée.

X - 2 - Le dispositif de mesure de la puissance réfléchie :

Il est constitué d'un coupleur directif (Philips) de facteur de couplage 10 dB qui permet de prélever une partie de la puissance réfléchie sur la cavité résonnante. Cette puissance,une fois détectée,est envoyée sur un galvanomètre à cadre mobile.

Un court-circuit amovible permet de faire réfléchir la totalité de la puissance incidente. Il est placé à $k \lambda_g/2$ de l'entrée de la cavité.

X - 3 - La cavité :

Du type $TE_{01\,n}$, elle est en laiton, usinée en deux blocs , à

l'atelier du Laboratoire. Elle ne peut pas résonner s'il n'y a pas les plongeurs et le "déplaceur de champ". Ce dernier, en effet, provoque un déplacement de minimum à l'avant, d'environ $K \lambda_{go}/2$. Avec celui-ci , la cavité résonne donc dans le mode $TE_{0,1,14}$.

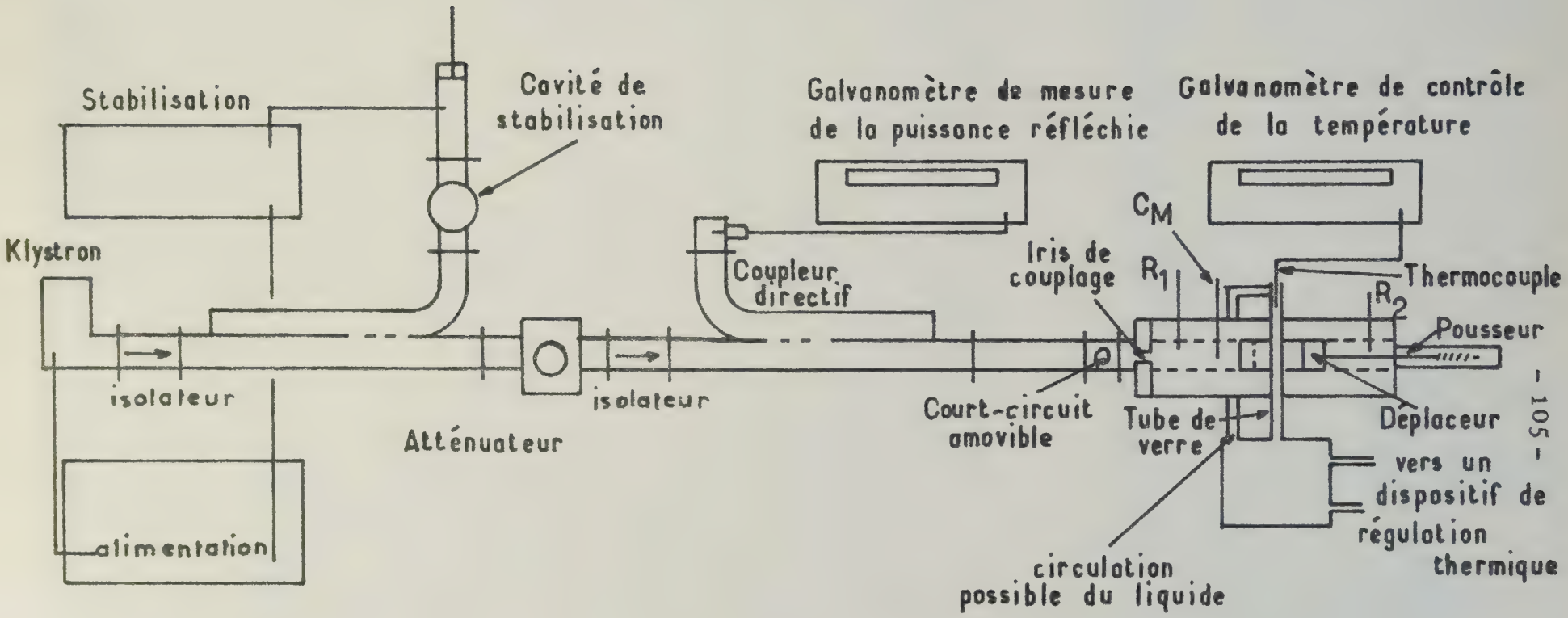
Cette cavité peut se diviser en trois :

- le "déplaceur de champ" Φ contenant le tube de mesure ; un plongeur de réglage, comme nous le verrons, est associé à Φ pour compenser les dernières perturbations provoquées par les déplacements de Φ .

- le compensateur de mesure ,

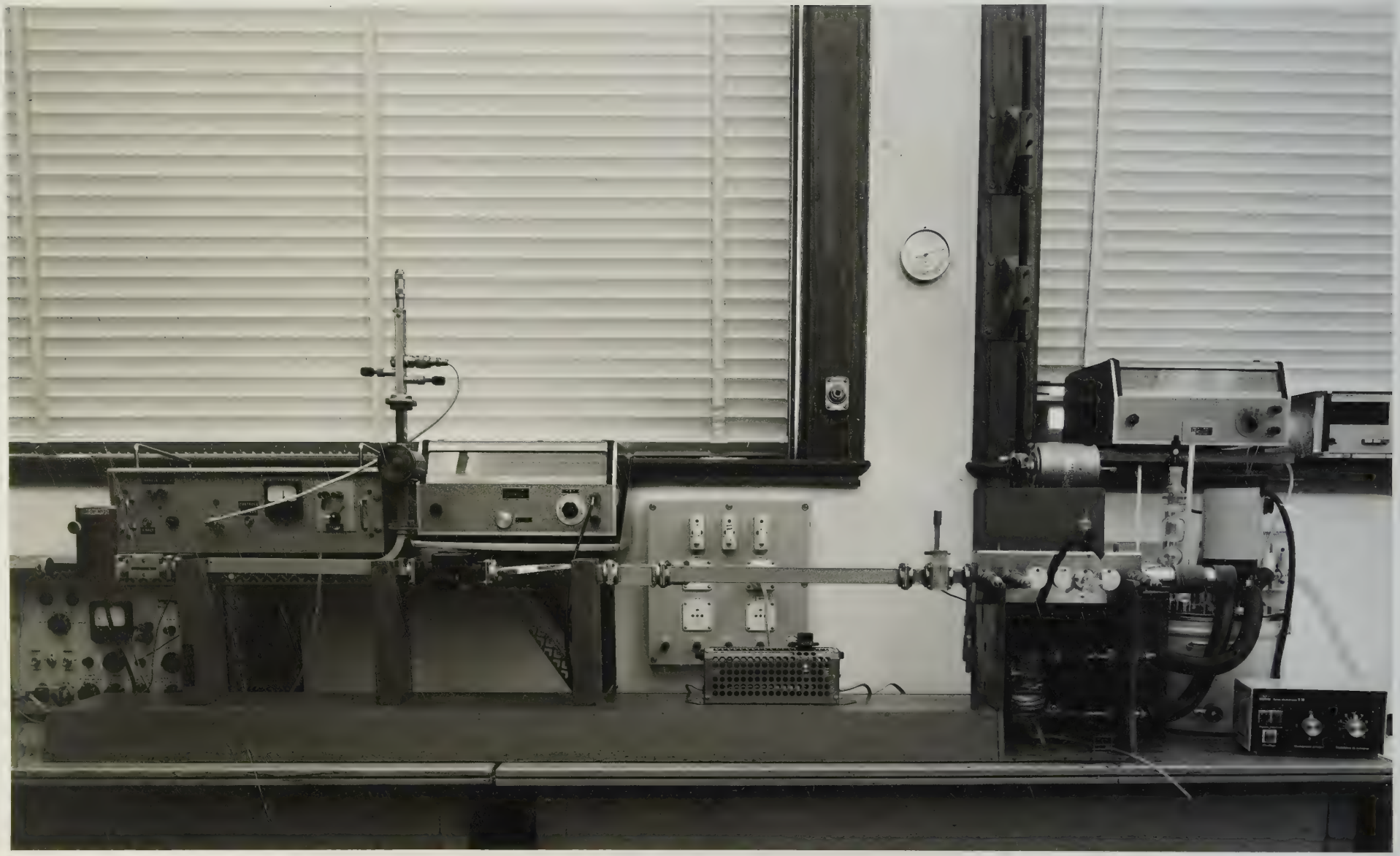
- le coupleur variable : les déplacements de la pastille obturant partiellement l'orifice sont repérables et . les effets perturbateurs sur la fréquence de résonance de la cavité,dus au déplacement de la pastille, sont compensés par un plongeur qui lui est associé.

-:-:-:-:-:-:-:-



SCHEMA DU MONTAGE

Fig: 48



CHAPITRE XI

DESCRIPTION ET ETUDE DE LA CAVITE RESONNANTE

ADAPTATION DU "DEPLACEUR DE CHAMP" - ETATS DE RESONANCE INITIAUX - TECHNIQUE DE REGLAGE - DISPOSITIFS ANNEXES

Au chapitre précédent, nous avons distingué trois parties. Nous allons les reprendre ici en décrivant les études relatives à chacune d'elles. Sur la Figure 49, nous avons représenté le schéma de la cavité (Voir aussi photo II).

XI - 1 - LE TUBE PORTE-ECHANTILLON ET LE "DEPLACEUR DE CHAMP" AUXQUELS EST ASSOCIE UN COMPENSATEUR R_2. -

Le tube porte-échantillon est un tube de pyrex de diamètre intérieur 1,0 mm et extérieur 2,0 mm.

Nous avons vu que les déplacements de ϕ contenant le tube provoquent encore de faibles déplacements de minimum à l'avant du dispositif, ce qui veut dire qu'à l'intérieur de la cavité fermée, les déplacements provoqueront des variations de fréquence de résonance indésirables et qu'il faut donc compenser. C'est la raison pour laquelle nous avons placé un plongeur R_2 en pyrex (Φ = 2 mm) entre le fond de la cavité (à $\lambda_g/4$) et ϕ . La butée micrométrique qui commande R_2 est graduée dans le sens intérieur-extérieur de la cavité. L'étude a d'abord été réalisée, la cavité ouverte, avec le dispositif expérimental présenté au Chapitre IX . Nous avons étudié systématiquement les déplacements de minimum provoqués par le déplacement de ϕ pour divers enfoncements de R_2.

L'intersection avec une horizontale (d = Cte), qui correspond au déplacement nul d'un minimum lors du déplacement de ϕ, nous donne les divers enfoncements nécessaires de R_2 pour qu'il n'y ait pas de perturbations à l'avant de ϕ .

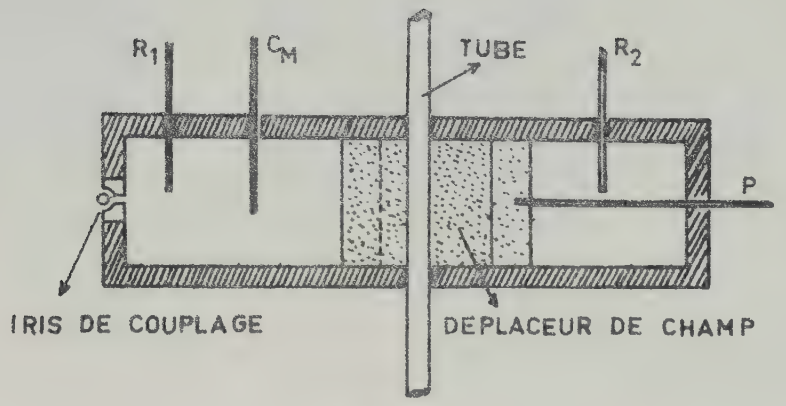


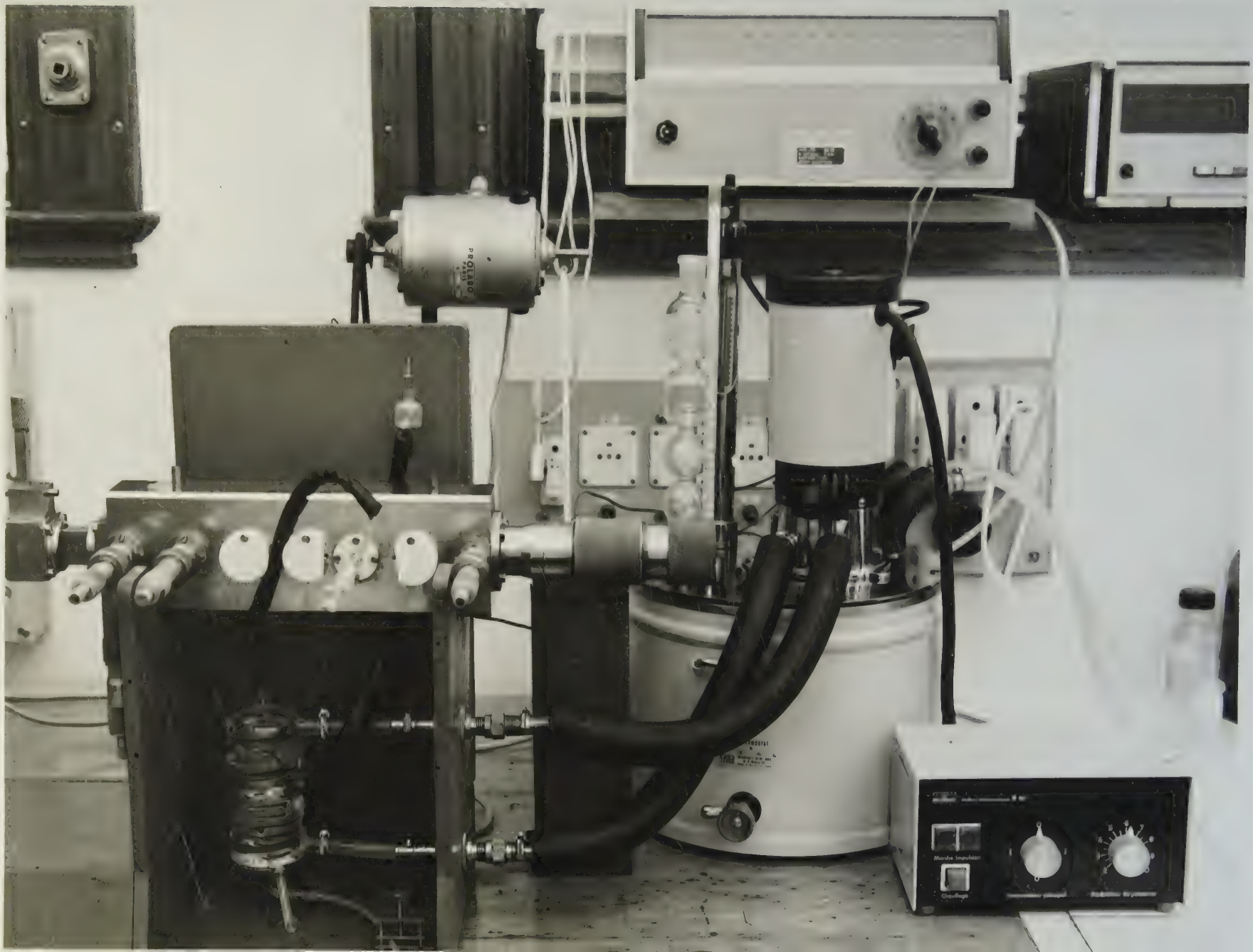
Fig 49

Sur la Figure 50, nous montrons le principe de ces mesures et leurs applications réalisées avec un premier déplaceur de champ.

Enfin, sur la Figure 51 nous donnons la correspondance entre R_2 et p utilisée et conservée après la réalisation du second déplaceur de champ.

Toutes ces courbes de variation n'ont aucune signification particulière. Ce sont des courbes de correction qui seraient probablement tout à fait différentes pour une autre réalisation technique.

La courbe présentée figure 51,est une courbe définitive pour cette cavité, ce "déplaceur de champ" et le compensateur R_2. Nous avons aussi gardé les valeurs numériques liant R_2 à p ; ce sont, en effet, à ces dernières que nous nous référons, puisque,dans tous les cas,nous déplaçons Φ de millimètre en millimètre. Lorsque nous parlerons d'une position Φ , R_2 aura automatiquement la valeur correspondante donnée par le graphique. Les déplacements de Φ provoquent des variations du coefficient de surtension qui sont faibles mais qu'il faudra compenser. D'où l'utilisation du coupleur variable décrit en III.



Déplacement d'un minimun relatif à tous les éléments en fonction du déplacement de Φ pour différents enfoncements de R_2.

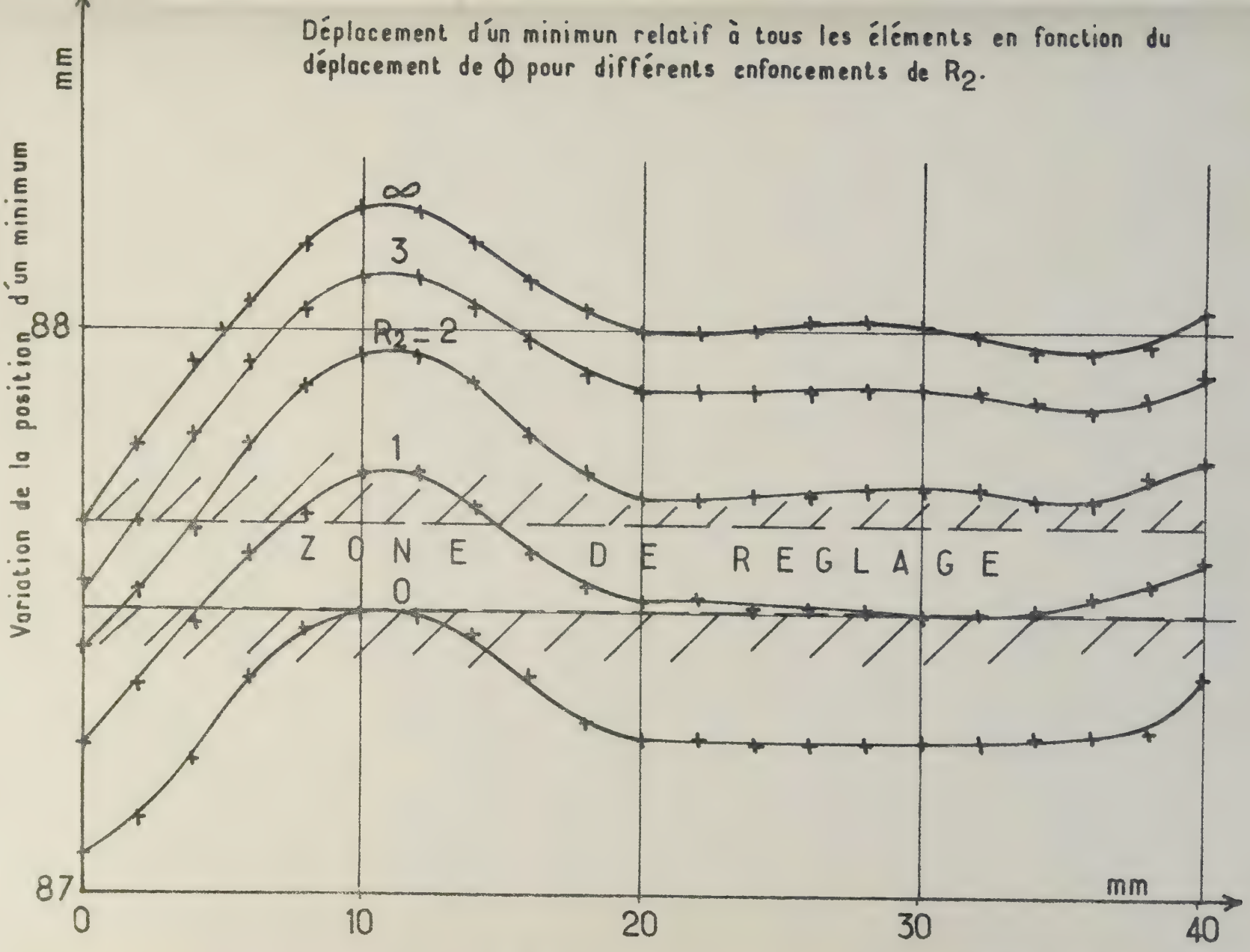


Fig: 50

Positions à donner à R_2 pour chaque position de Φ afin de maintenir la fréquence constante.

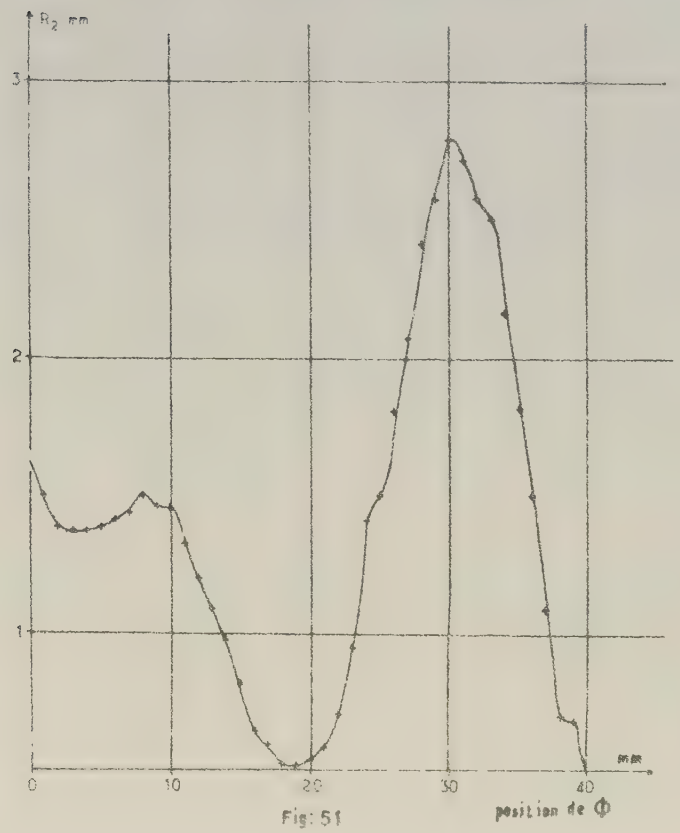


Fig: 51

XI - 2 - LE COMPENSATEUR DE MESURE. -

C'est un petit cylindre de pyrex (Figure 52) à base circulaire de diamètre 2 mm. Il est solidaire d'une tête de palmer au 2/1000 mm. L'extrémité de ce compensateur se déplace sur une distance de 4 mm sur laquelle, comme nous l'avons vu au chapitre VII, on peut considérer que le champ électrique dans l'échantillon reste constant.

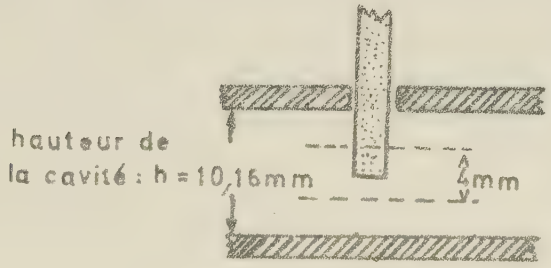


Fig: 52

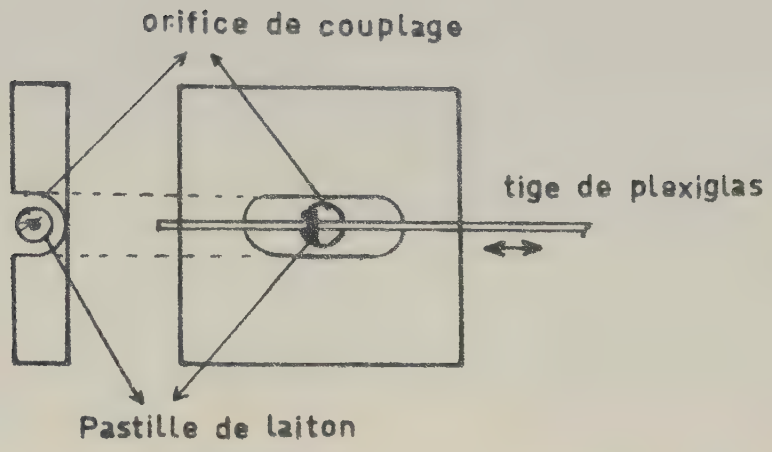


Fig:53

XI - 3 - LE COUPLEUR ET LE COMPENSATEUR DE REGLAGE ASSOCIE. -

Nous avons fait réaliser, toujours par l'atelier du Laboratoire, un coupleur d'un type dérivé des coupleurs "Varian". C'est une pastille de laiton circulaire percée en son centre d'un petit trou, pour être traversée par une tige de lucoflex qui lui sert de support. La tige parallèle au grand côté du guide est solidaire d'une tête de palmer, ce qui permet de repérer les diverses positions de la pastille (Figure 53) ; cette dernière, en se déplaçant devant l'orifice de la cavité, permet de faire varier le couplage β.

L'avantage de ce dispositif est le suivant :

- variation continue de β sur une grande échelle. Ces variations sont parfaitement symétriques par rapport à la position centrale de la pastille.

- position repérable de la pastille et donc reproductibilité de commande de β.

Sur la Figure 54, nous avons représenté les variations de la puissance réfléchie sur la cavité à la résonance pour diverses positions de la pastille.

Ce coupleur sera surtout utilisé, en pratique, pour ramener le

couplage initial β_o à une valeur constante (1,5), quelle que soit la position de Φ. A titre d'exemple, nous montrons, sur la Figure 55, les variations $(P_r/P_i)_m$, à la résonance, pour diverses positions de Φ.

L'échelle de P_r/P_i est très amplifiée. L'amplitude des variations maximum de P_r/P_i correspond à une amplitude de variations de β de 0,26.

XI - 4 - Etats de résonance initiaux :

Nous avons dit précédemment, qu'à chaque position de Φ nous avions fait correspondre un enfoncement de R_2. Le compensateur de mesure C_M est à sa position 0.

Dans toutes nos expériences, nous nous sommes fixés $\beta_o = 1,5$, c'est-à-dire $P_r = 12$ (division du galvanomètre) pour $P_i = 300$ (division du galvanomètre). Cette valeur est obtenue grâce au coupleur variable et à un plongeur R_1 associé à ce dernier. R_1 permet d'ajuster exactement la fréquence de résonance de la cavité à la fréquence de la source, pour le couplage désiré.

Nous avons aussi étudié les enfoncements de R_1 et les positions du coupleur I pour diverses positions de Φ et pour des valeurs de β différentes. Les courbes $R_1 = f(p)$ ont une allure aléatoire.

En fait, ces courbes ne peuvent servir qu'à titre indicatif. Elles dépendent de la température ambiante, mais surtout du degré d'humidité. Nous avons placé, à côté de la cavite, un hygromètre à cheveux de précision, et nous avons noté , pour divers degrés d'humidité (h) les valeurs des réglages de I et de R_1 (Figure 56) et ceci pour une même position de Φ.

Les points de $R_1 = f(h)$ sont assez dispersés ; ceci est dû d'abord aux différences d'humidité entre l'intérieur de la cavité et l'extérieur, aux différences de température (très faibles) mais aussi aux défauts du "déplaceur de champ" , qui ne revient pas rigoureusement toujours dans la même position après plusieurs déplacements.

XI - 5 - Technique de réglage :

Après avoir amené l'intensité du champ électrique à la valeur désirée au niveau du tube, en déplaçant Φ et en amenant R_2 à la valeur correspondante, on place C_M exactement au 0 de son échelle. Puis, on ajuste l'état

Variation de la puissance réfléchie (courbe 1) et variation de β (courbe 2) en fonction du déplacement en mm de la pastille, devant l'iris de couplage.
Position à donner à R_1 pour maintenir la fréquence constante (courbe 3).

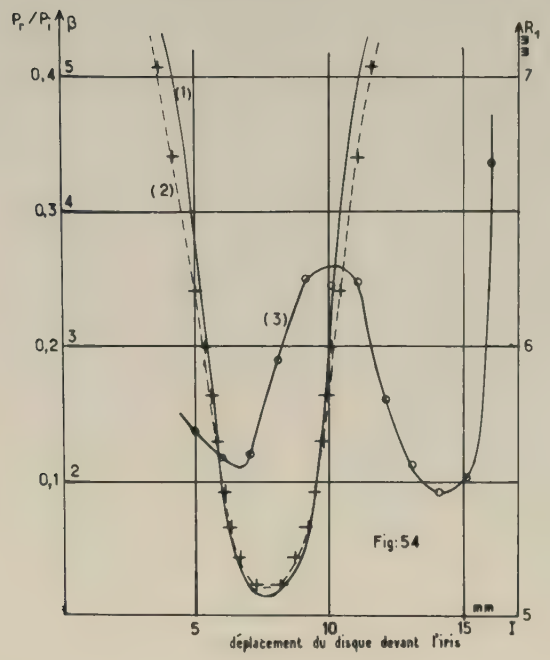


Fig:54

Variation de la puissance réfléchie à la résonance pour diverses positions de Φ

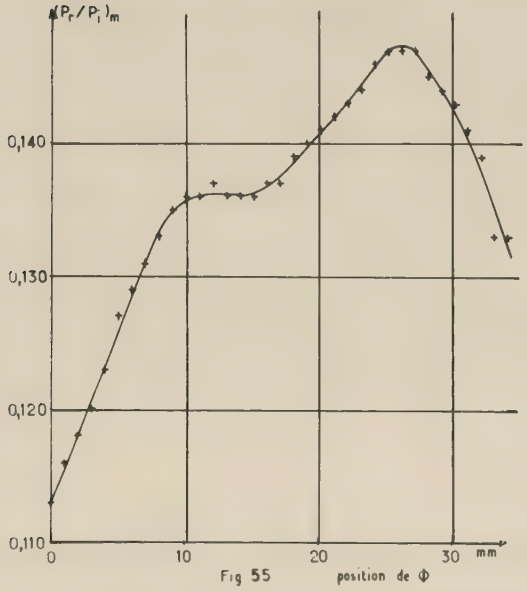


Fig 55

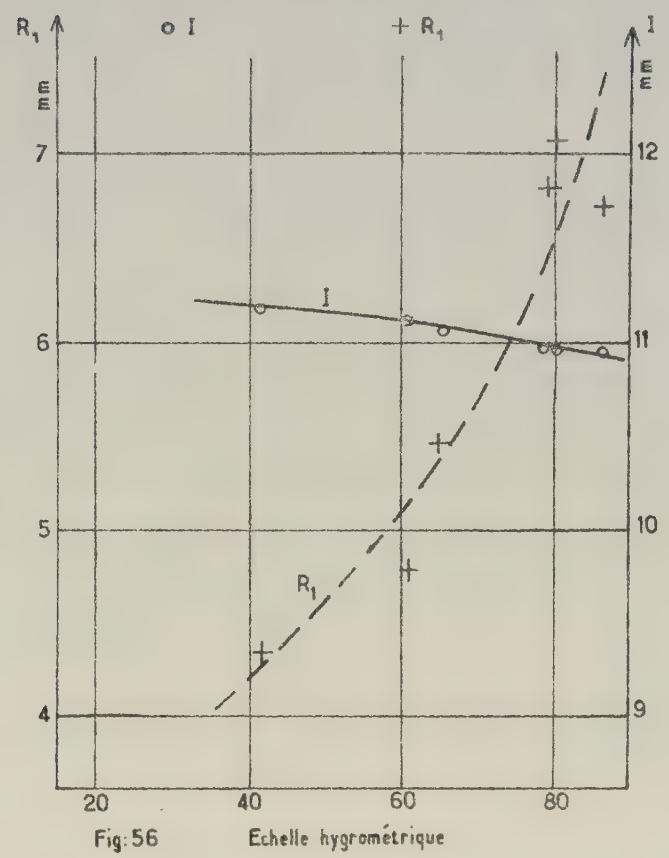


Fig:56 Echelle hygrométrique

de résonance de la cavité à l'aide de I et de R_l ; pour $\beta = 1{,}5$, comme nous l'avons dit, nous devons avoir $P_r = 12$ si $P_i = 300$ au galvanomètre.

Pour les études,en fonction de la position de Φ,présentées plus loin, nous faisions immédiatement, avant toute expérience, un étalonnage de R_l et de I en fonction de p et nous admettions qu'il restait constant pendant toute la durée de l'expérience.

XI - 6 - DISPOSITIFS ANNEXES. -

A - Cas où l'on dispose d'une quantité suffisante de liquide . -

a) Circulation du liquide (∿ 5 cc) (Figure 57) :

Nous avons prévu une circulation du liquide à l'aide d'une pompe Wab. Le liquide introduit d'abord dans un petit vase d'expansion, est aspiré

par la pompe ; il passe ensuite dans un serpentin en pyrex, plongé dans un bain d'huile thermostaté ,puis il traverse la cavité, à l'intérieur du tube de mesure ; à sa sortie immédiate, un thermocouple prend sa température. Puis le liquide revient dans le vase d'expansion.

b) Bain thermostaté :

C'est un appareil Lauda du type NIT utilisable de - 60° C à + 300° C . Il comporte un système électronique de régulation de température par thermomètre à contact au 1/10ème de degré, un relais et des résistances chauffantes.

La puissance de chauffe est réglable de 200 à 2 000 watts. Une pompe à palette permet de faire circuler le fluide thermostaté. Le débit de la pompe est réglable par une vanne placée à la sortie du bain. Deux tuyaux flexibles métalliques isolés par une gaine d'amiante permettent de relier le bain à la cellule utilisée par des joints vissants.

Au dessous de 40° C, il n'est pas possible de réguler sans source froide. Mais,les mesures étant très rapides, en réglant le débit d'huile et la circulation de liquide à étudier, il est possible de faire des mesures à une température suffisamment définie.

Au dessus de 40° C, un équilibre s'établit ; l'atmosphère extérieure faisant source froide, ce qui donne beaucoup plus de temps pour réaliser les mesures.

c) Contrôle de la température :

Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple, préalablement étalonné. La température de référence est simplement de l'eau contenue dans un vase Dewar et dont la température est déterminée à l'aide d'un thermomètre à mercure de précision (Figure 58).

Les soudures sont "fer-nickel"-"cuivre". Le courant créé est mesuré à l'aide d'un galvanomètre à cadre mobile. Le thermocouple de mesure se trouve placé très près de la zone de mesure, à l'intérieur du tube, mais nous avons pris soin de constater toutefois qu'il n'y avait aucune action perturbatrice sur la résonance de la cavité .

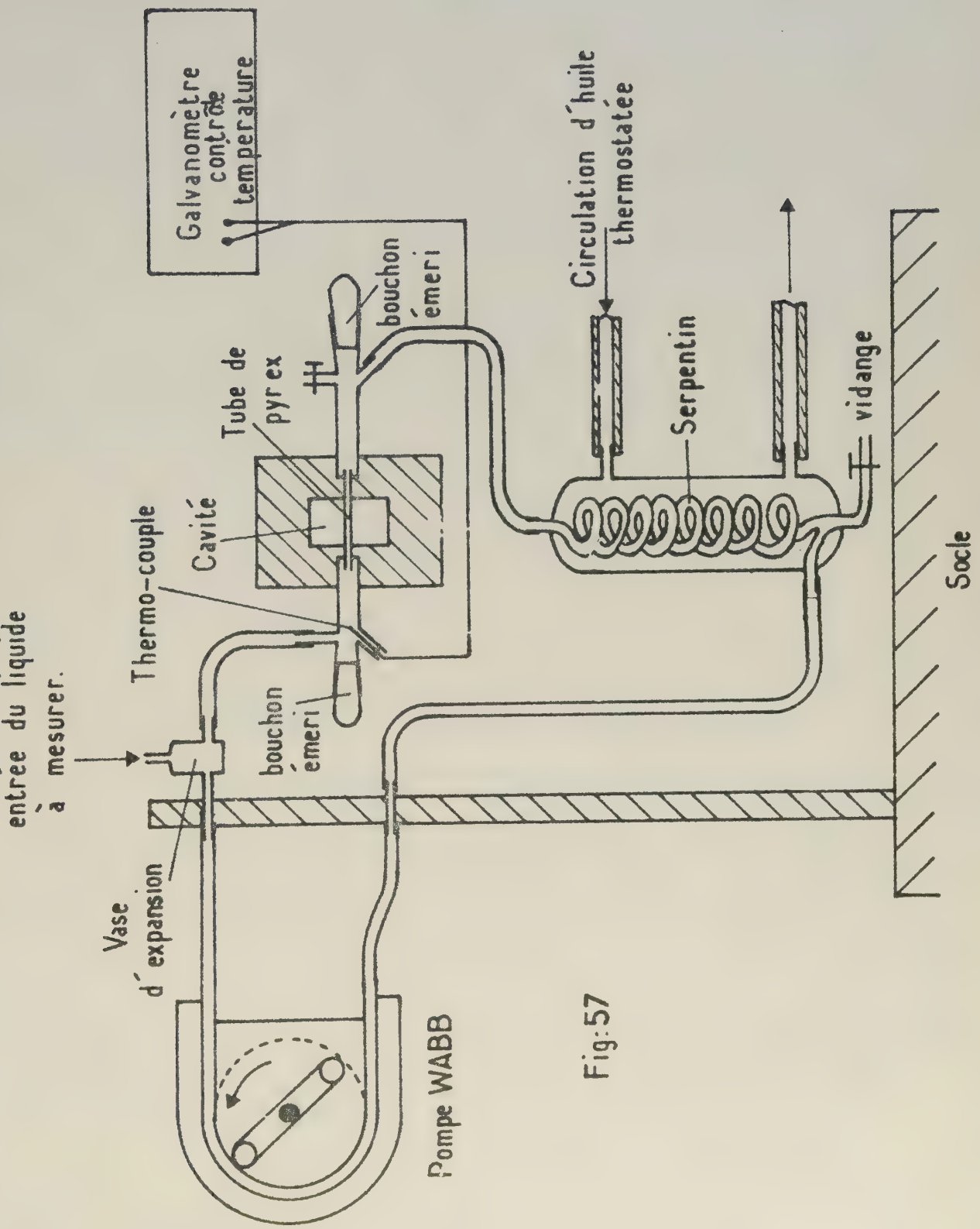

Galvanomètre contrôle température
Circulation d'huile thermostatée
bouchon émeri
Tube de pyrex
Cavité
Thermo-couple
Serpentin
vidange
entrée du liquide à mesurer.
bouchon émeri
Vase d'expansion
Pompe WABB
Socle

Fig:57

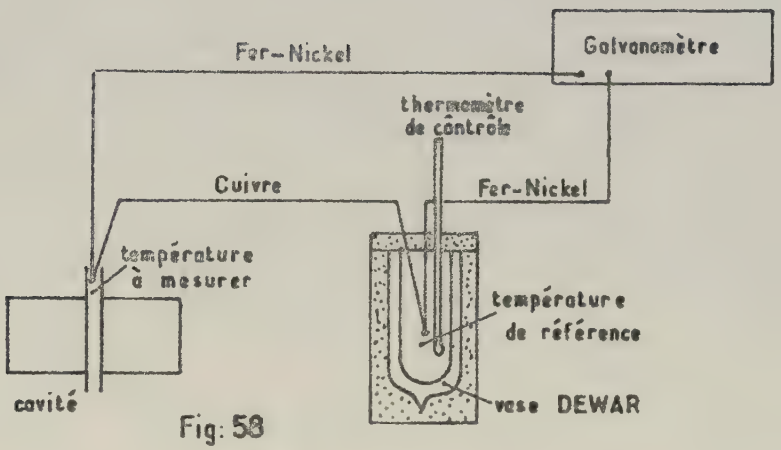


Fig: 58

B - Cas où on ne dispose que de très faibles quantités de liquide (de l'ordre de 0,20 cc). -

Dans l'état actuel de notre appareillage, il ne sera pas possible dans ce cas, de thermostater le liquide et nous ne pouvons faire que des mesures à température ambiante. Mais la quantité de liquide nécessaire pour la détermination des permittivités est excessivement faible. Etant donné les dimensions du tube (diamètre intérieur de 1 mm et hauteur de la cavité 10,16 mm),on voit que la quantité de liquide théorique nécessaire serait de l'ordre de 11 mm^3 . En fait, les quantités réelles nécessaires sont de l'ordre de 0,2 cc,puisqu'il faut tout de même pouvoir introduire le liquide en s'assurant qu'il remplit bien tout le tube.

Sur la Figure 59, nous montrons le détail de l'injection du liquide, dans la zone de mesure. Elle s'opère à l'aide d'une seringue dont l'aiguille a été montée et collée à un bouchon émeri. Sur l'aiguille même, un petit bouchon d'araldite évite le retour en arrière du liquide.

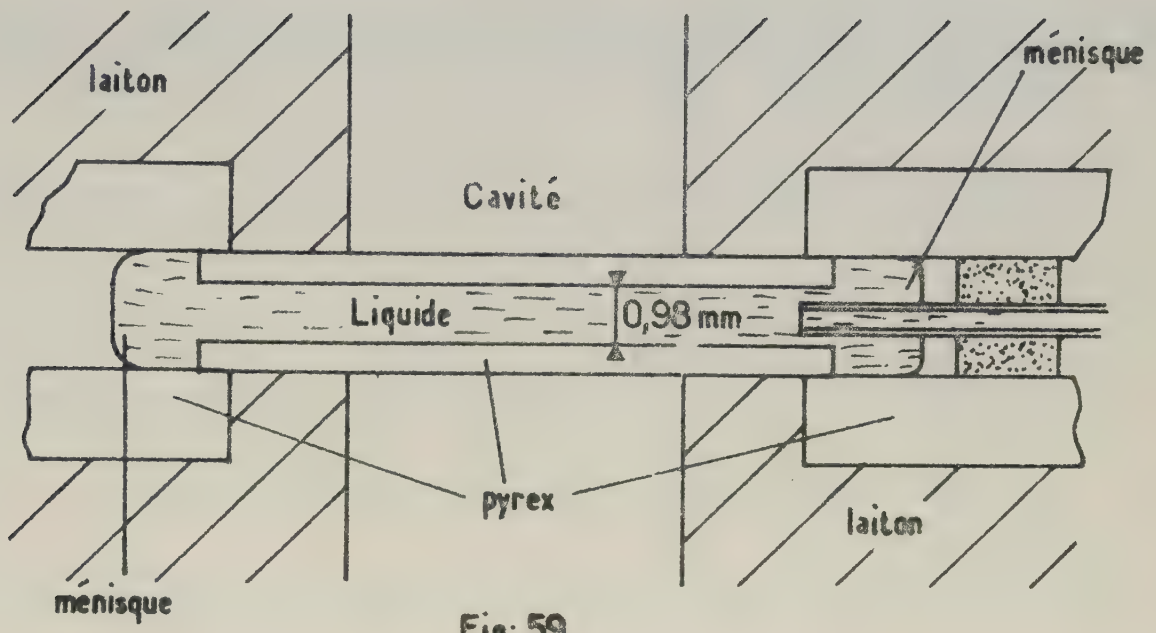


Fig: 59

Lorsque le liquide injecté apparaît de l'autre côté, le tube, à l'intérieur de la cavité, est plein. Du côté opposé à la seringue, le liquide se maintient par capillarité, étant donné le faible diamètre du tube.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE XII

ETUDE DE LA COMPENSATION DES PERTURBATIONS APPORTEES PAR L'INTRODUCTION DE DIVERS LIQUIDES. - EFFETS DE L'ABSORPTION - PREMIER ETALONNAGE -

Avant de chercher à étalonner systématiquement la cavité, nous avons étudié les effets produits par l'introduction de divers liquides de permittivités connues pour diverses positions de Φ (ou valeursdep).

Dans le cas le plus général,comme nous allons le voir, les permittivités réelle ε' et imaginaire ε'' du liquide agiront à la fois sur le retrait du compensateur pour le rétablissement de la résonance et sur la puissance réfléchie à la résonance (ou β l'inverse du coefficient de couplage).

Nous aurons donc un étalonnage, dans le plan, à effectuer.

XII - 1 - COMPENSATION DE DIVERS LIQUIDES POUR LES DIFFERENTES POSITIONS DU "DEPLACEUR DE CHAMP".

Nous avons introduit, dans le tube,divers liquides de permittivités connues à la température ambiante. Nous avons étudié,en fonction de la position de Φ,les variations de retrait du compensateur de mesure C_M. Nous allons examiner les différents résultats obtenus.

A - Cas de permittivités faibles ($\varepsilon' \leq 10$; $\varepsilon'' \leq 10$).

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les produits utilisés ainsi que leurs permittivités.

	ε'	ε''
Pentanol	2,96	0,62
Acétate d'éthyle	5,68	1,00
Dichloroéthane	9,26	3,24
Chlorobenzène	4,58	1,45
Ethylène glycol	7,12	5,70

Nous avons tracé les courbes donnant les retraits du compensateur de mesure, en fonction des diverses positions p de Φ. Les résultats sont présentés, Figure 60, pour le pentanol, l'acétate d'éthyle et le dichloroéthane et, Figure 61, pour le chlorobenzène et l'éthylène glycol.

Ces courbes sont des portions de sinusoïde . Elles correspondent bien aux résultats prévus au Chapitre IX , d'après la première des équations (23).

$$(x-x_o) = C_1 (\varepsilon'-1) \sin^2 2\pi \left[(p-p_o) \left(\frac{\lambda_{go} - \lambda_{g1}}{\lambda_{go} \cdot \lambda_{g1}} \right) \right]$$

On trouve expérimentalement, aux erreurs d'expériences près, des axes de symétrie :

$$p = p_o \quad \text{et} \quad p = p_{max}$$

p_o : position de Φ lorsque le champ E est nul ;

p_{max} : position de Φ lorsque le champ E est maximum.

B - Cas de permittivités fortes ($\varepsilon' \geq 10$)

1.) $\varepsilon'' \leq 10$: Nous retrouvons encore l'allure sinusoïdale mais déformée, comme si l'axe vertical de symétrie d'equation $p = p_o$ devenait un axe incliné vers les valeurs de p faibles. C'est le cas de la courbe obtenue avec l'acétone (Figure 62).

2.) $\varepsilon'' > 10$: Nous obtenons pour $p < p_o$ une allure encore sinusoïdale. La courbe passe par zéro pour une valeur de p voisine de p_o . Mais nous avons soit encore un minimum, puis pour une valeur voisine de p_o très vite un maximum faible et une redécroissance rapide vers des valeurs négatives de $(x-x_o)$ (cas de l'eau), soit un point d'inflexion, dans le cas du formamide.

Dans les deux cas, la courbe de P_r/P_i (ou de β) passe par un minimum pour $p = p_o$ et conserve une allure sinusoïdale symétrique.

Expérimentalement, les valeurs négatives de $x-x_o$ ont été obtenues, en fait, en utilisant le plongeur de réglage R_1 associé au coupleur.

Ces courbes ont été tracées avec beaucoup de soin, en refaisant, avant chaque série de mesures relatives à un produit, l'étude et les réglages de la cavité vide. Les inégalités peuvent provenir des variations thermiques ou hygrométriques, pendant la durée de l'expérience (variations faibles) et surtout des défauts mécaniques dûs aux déplacements de Φ .

C - Essai d'interprétation :

Il faut rappeler, ici, que l'application de la théorie des petites perturbations suppose que les champs, dans la cavité, extérieurs à l'échantillon, ne sont pas perturbés sauf, éventuellement, au voisinage immédiat de l'échantillon. Ceci est valable pour les liquides de faible permittivité, comme nous l'avons vu avec le pentanol, l'acétate d'éthyle , le dichloroéthane (Figure 60) ainsi que, à la rigueur, pour le chlorobenzène et l'éthylène glycol (Figure 61).

Lorsque la permittivité de l'échantillon devient importante et surtout l'absorption, nous modifions considérablement la répartition des champs dans la cavité.

Nous avons cherché à en faire une démonstration physique. Pour cela, nous avons utilisé comme compensateur, non plus le compensateur de mesure ou celui associé au coupleur R_1 , mais R_2 celui qui est associé au déplacement de Φ . Nous avons déterminé la compensation en procédant par différence avec l'étalonnage effectué.

Pour des valeurs de la position de Φ inférieures à p_o , nous avons obtenu une compensation avec R_2 analogue à celle du compensateur de mesure C_M . Mais, pour des valeurs de p supérieures à p_o , nous avons constaté que R_2 n'avait plus du tout d'effet sur le rétablissement de la résonance.

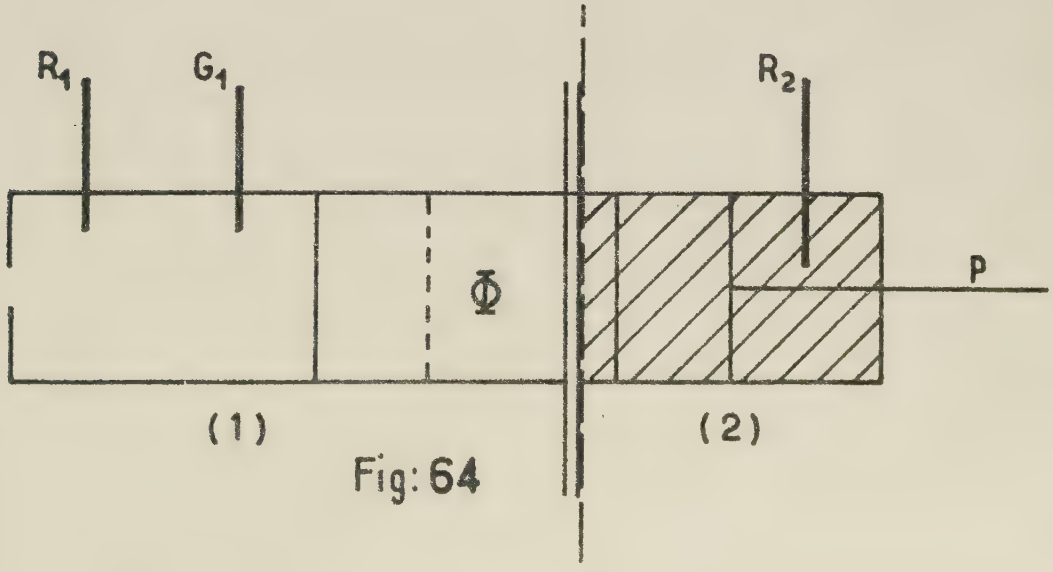
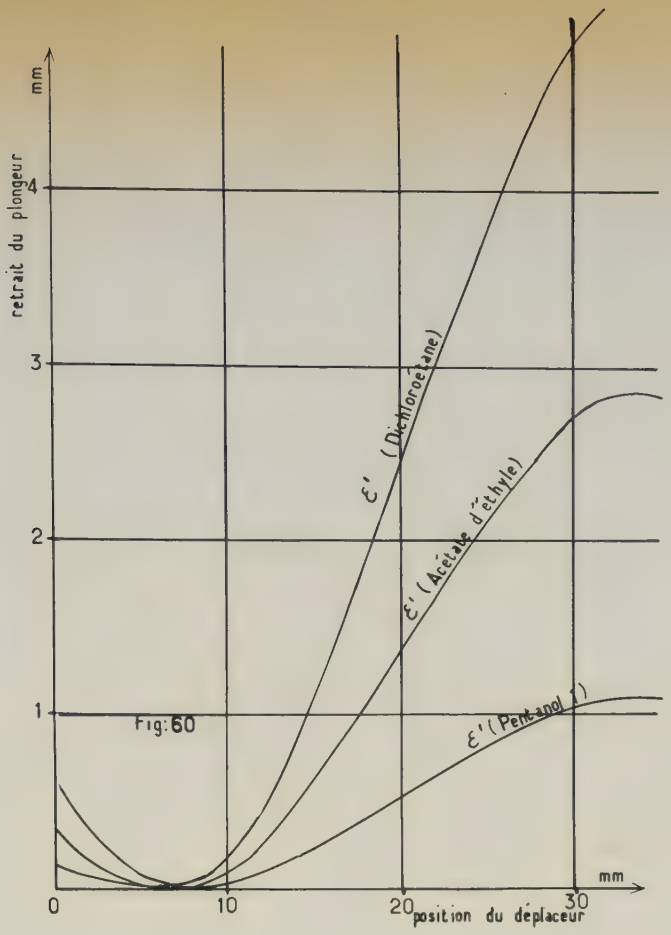
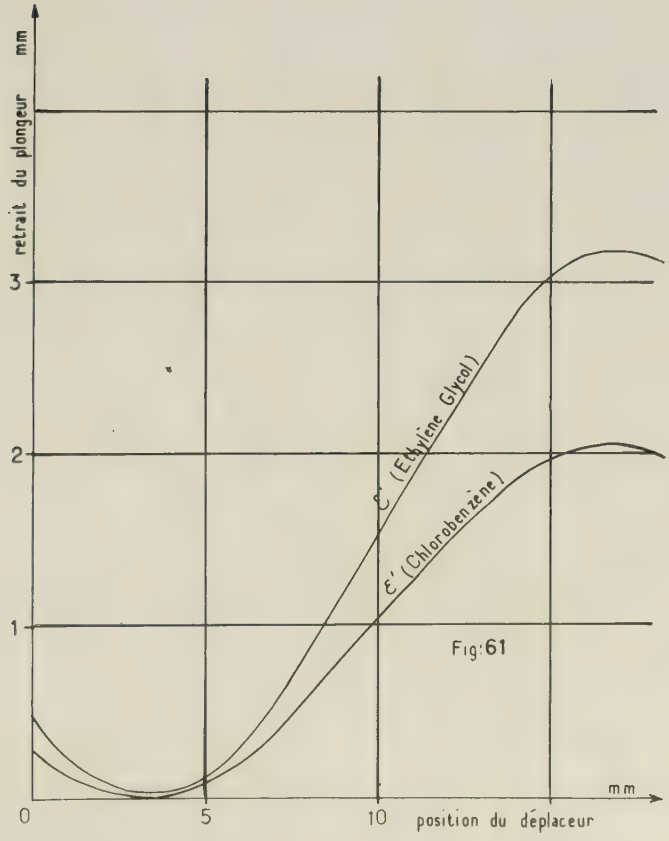


Fig: 64


mm
retrait du plongeur
4
3
2
1
ε' (Dichloroéthane)
ε' (Acétate d'éthyle)
ε' (Pentanol 1)
Fig:60
mm
0
10
20
30
position du déplaceur


mm
retrait du plongeur
3
2
1
ε' (Ethylène Glycol)
ε' (Chlorobenzène)
Fig:61
mm
0
5
10
position du déplaceur

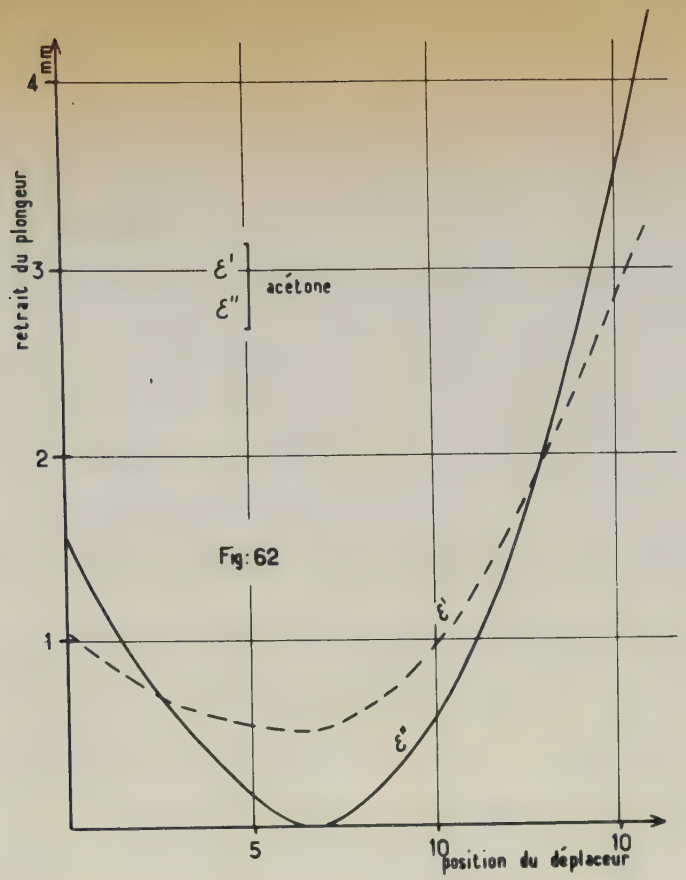

mm
4
3
2
1
retrait du plongeur
ε'
ε''
acétone
ε'
ε''
5
10
10
position du déplaceur

Fig:62

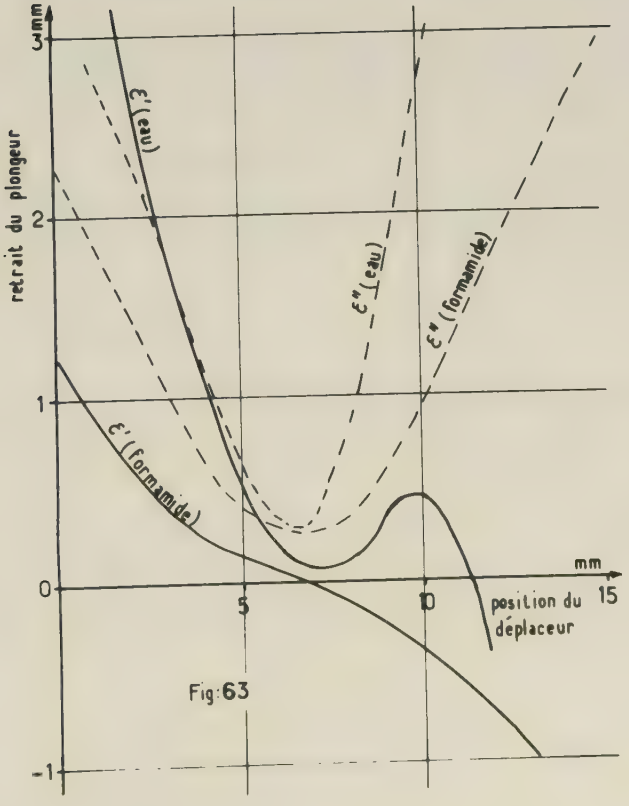

mm
3
2
1
0
-1
retrait du plongeur
ε'(eau)
ε''(eau)
ε''(formamide)
ε'(formamide)
mm
5
10
15
position du déplaceur

Fig:63

D - Conclusion :

Lorsque $p > p_o$, la cavité est divisée en deux parties :

(1) du côté de R_1 et C_M ;

(2) du côté de R_2 , la limite se trouvant dans le voisinage du tube (Figure 64).

On peut considérer que le tube constitue . une sorte de court circuit ., la position varie légèrement avec le déplacement de Φ . L'onde ne pénètrerait pas l'épaisseur totale de l'échantillon.

De toute façon, donc, nous ne pourrons considérer l'équation de la petite perturbation. Il faudra tenir compte des variations de l'énergie totale emmagasinée dans la cavité.

XII - 2 - PREMIER ETALONNAGE. -

Nous avons réalisé {28} un étalonnage de la cavité en choisissant des positions données de Φ . Nous avons porté, sur un graphique constitué par deux axes de coordonnées rectangulaires, les valeurs de $x - x_o$ en ordonnées et de P_r en abscisses, pour divers liquides dont les permittivités ont été mesurées simultanément, à la même température ambiante par C.DEMAU {13}.

Les résultats sont consignés Figures 65 - 66 - 67 et 68. Ils ont été obtenus pour les positions de p (en mm) de 36 ; 0 , 2,5 et 5.

Pour la position 36 mm, nous trouvons un graphique qui correspond bien aux premiers résultats que nous avions obtenus lorsque l'échantillon était placé dans un champ maximum. Les effets de ε' et ε'' sont quasiment indépendants.

XII - 3 - Application :

Comme application de ces diagrammes, nous avons étudié du formamide en fonction de la température . Nous avons retrouvé sensiblement les résultats obtenus par C. DEMAU {24}.

Citons comme autre application et vérification l'étude de différents mélanges, dont le mélange d'eau et d'acétone. Enfin, il faut citer les travaux réalisés par J.L. SALEFRAN {37} sur un mélange ternaire eau-alcool éthylique - alcool amylique, publiés dans sa thèse de 3ème Cycle.

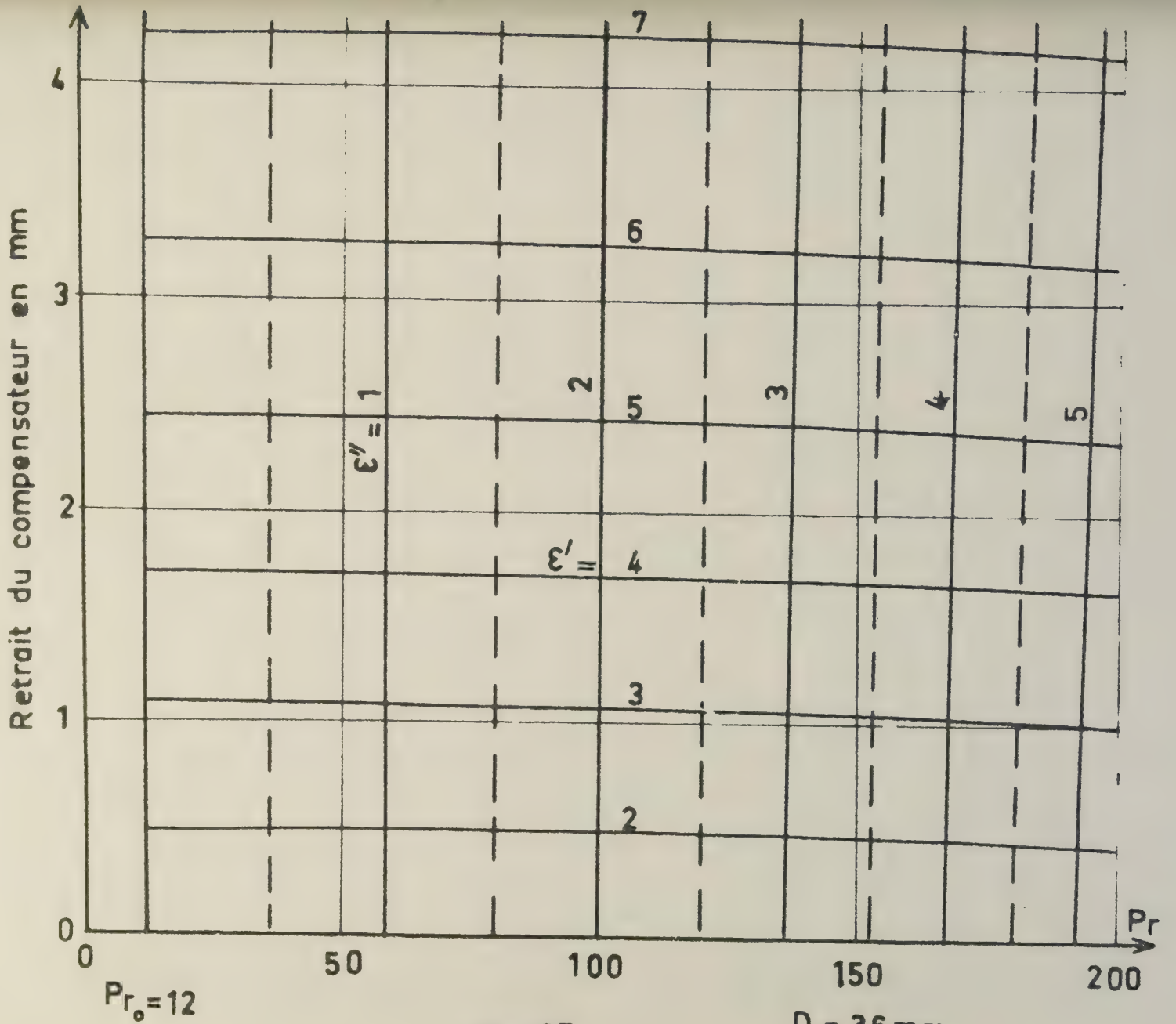

Retrait du compensateur en mm
0
1
2
3
4
0
50
100
150
200
Pr
$Pr_o = 12$
D = 36mm
$\varepsilon'' = 1$
2
3
4
5
$\varepsilon' = 4$
2
3
5
6
7

Fig: 65

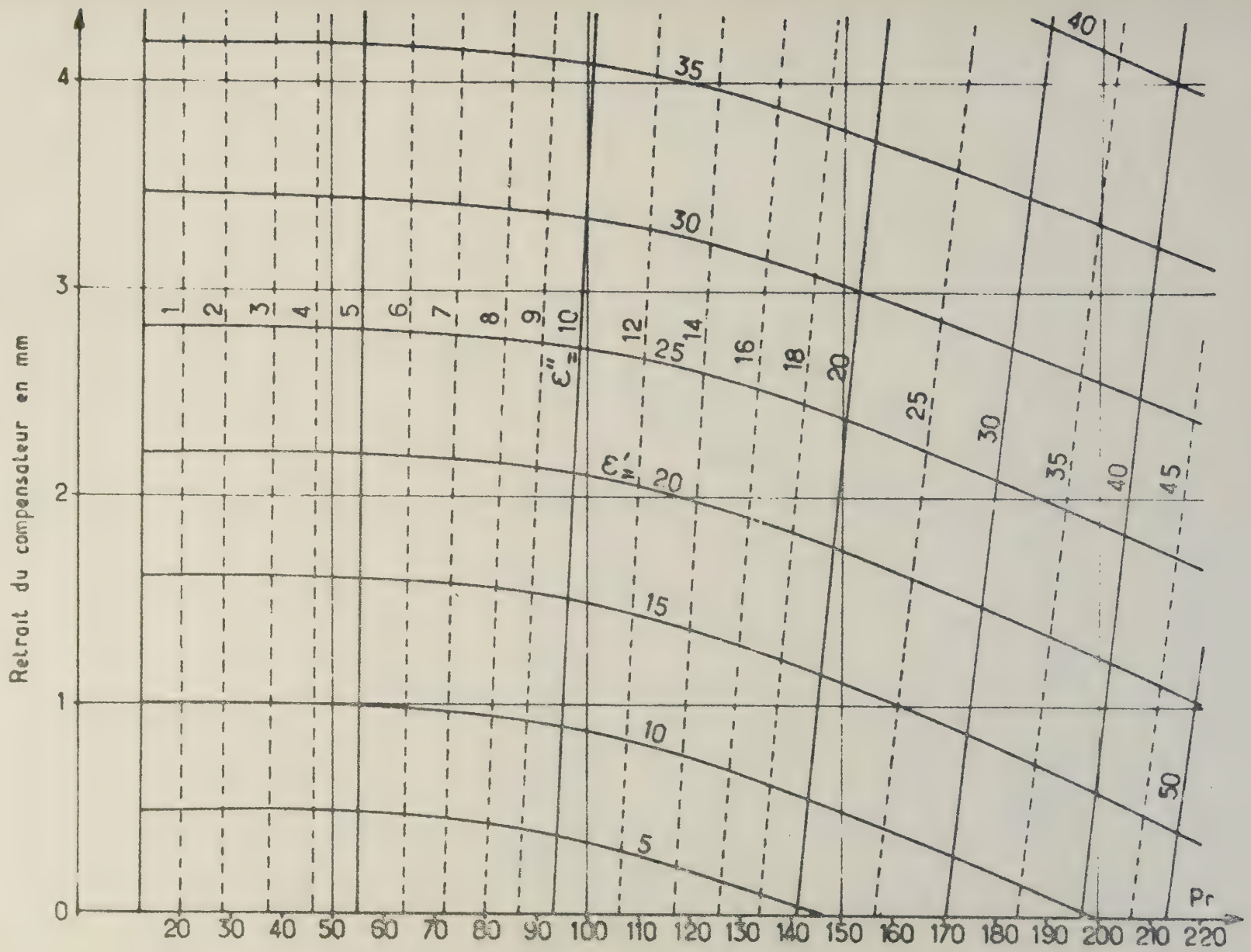

Retrait du compensateur en mm
0
1
2
3
4
Pr
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
ε'= 20
ε''= 10
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 12 14 16 18 20 25 30 35 40

Fig: 66

Retrait du compensateur en mm
4
3
2
1
0
50
100
150
200
Pr
ε'=50
ε''=10
2
4
6
8
60
40
30
20
10
FIG. 67

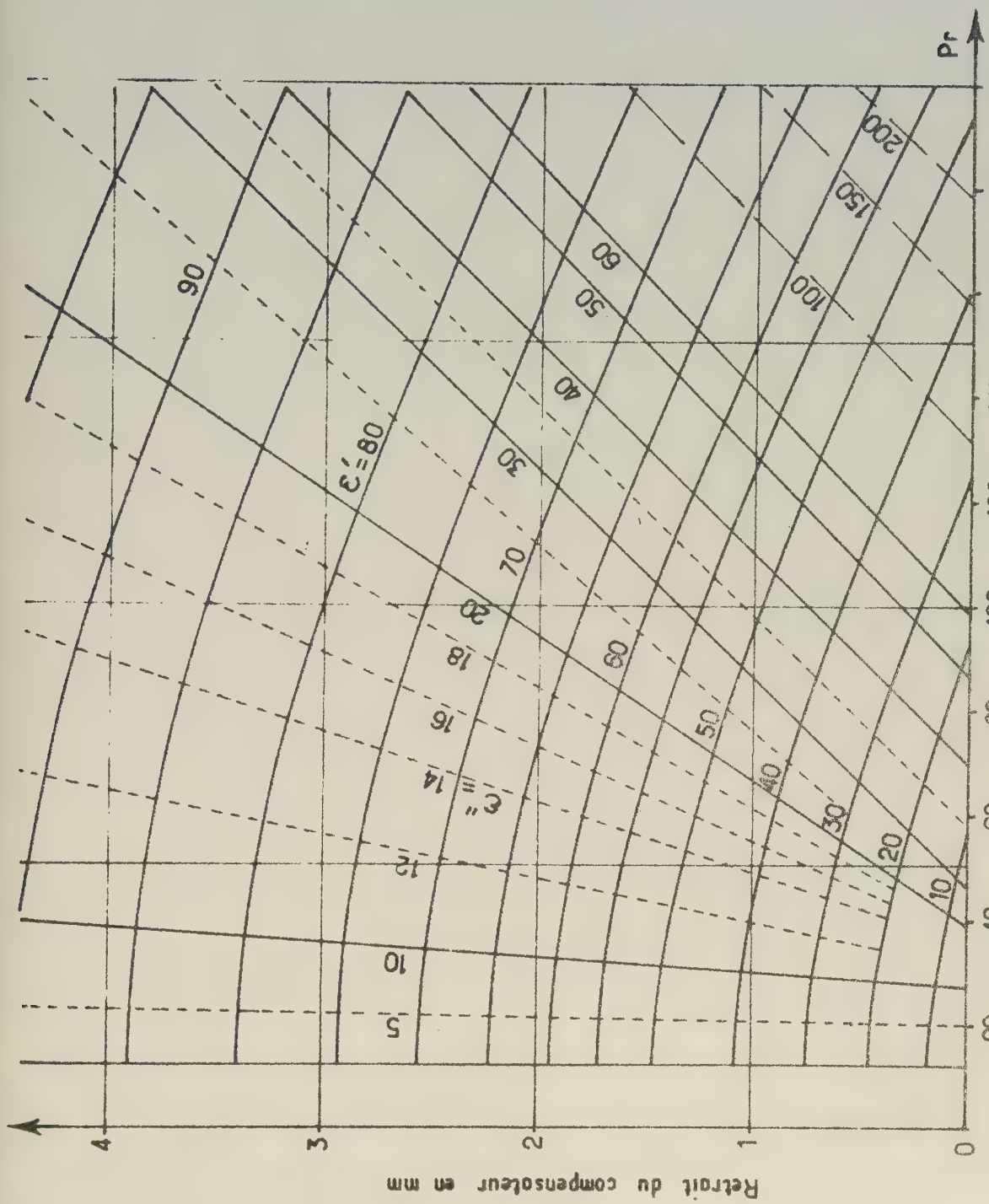

Pr
Retrait du compensateur en mm
ε' = 80
ε'' = 14
90
70
60
50
40
30
20
10
5
10
12
16
18
20
30
40
50
60
100
150
200
0
1
2
3
4
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

Fig: 68

Lors d'un démontage, le tube s'étant cassé à l'intérieur de la cavité, la cassure n'étant pas apparente au moment du nettoyage, de l'acétone est entrée dans la cavité et a dissous, en partie, le déplaceur de champ en "ecofoam". Il a fallu réétalonner. Cet incident nous a incité à déterminer une méthode rapide de construction des diagrammes à partir seulement de quelques mesures. C'est ce que nous allons proposer au chapitre suivant.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE XIII

EXPOSE D'UNE TECHNIQUE RAPIDE D'ETALONNAGE ET DE CONTROLE

II - 1 - INTRODUCTION. -

Dans ce chapitre, nous allons décrire une technique d'étalonnage semi-empirique. Elle est le résultat d'études antérieures théoriques et expérimentales, mais aussi d'un nombre très important de mesures effectuées avec le maximum de soin et, dans des conditions différentes {26}.

L'idée de cette technique nous est venue de l'observation des précédents diagrammes. Il apparaît, en effet, que pour $P_r = 12$, c'est-à-dire $\varepsilon'' = 0$, on peut sensiblement représenter, à un coefficient de proportionnalité près, la variation de Δx en fonction de $\varepsilon' - 1$ par une même courbe, quelle que soit la position du tube dans le champ.

Ne pouvait-il pas en être de même pour ε'' relativement à $\Delta\beta$ avec $\varepsilon' - 1 = 0$? Ne pourrions-nous pas, à l'aide d'un changement de variables, obtenir un diagramme simple ?

Nous avons donc, dans un premier temps, transformé ces diagrammes tracés initialement dans le système d'axes de coordonnées rectangulaires (Δx , P_r) dans le système (Δx ,$\Delta\beta$) . Rappelons, à ce propos, que P_r la puissance réfléchie est liée à β (à la résonance) par la relation mathématique simple :

$$\left(\frac{P_r}{P_i} \right) = \left[\frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right]^2 .$$

A la précision des résultats numériques, nous nous sommes alors aperçus qu'il était possible, aussi, de relier pour $\varepsilon' - 1 = 0$, ε'' à $\Delta\beta$ par une même courbe à un coefficient de proportionnalité près.

Nous avons alors eu l'idée de substituer aux valeurs mesurées que nous désignons par Δx_m et $\Delta\beta_m$ des valeurs corrigées Δx_c et $\Delta\beta_c$ de telle sorte qu'il y ait proportionnalité entre $\varepsilon' - 1$ et Δx_c pour $\varepsilon'' = 0$ et entre ε'' et $\Delta\beta_c$ pour $\Delta x = 0$. Nous avons obtenu des diagrammes formés de deux faisceaux de droites. Les équations paramétriques, qui représentent algébriquement ces faisceaux,peuvent s'écrire sous la forme :

$$\Delta x_c = K_1 (\varepsilon' - 1) - K_2 \Delta\beta_c$$

$$\Delta\beta_c = (K_3 \Delta x_c + K_4) \varepsilon''$$

Un tel système ne dépend que de quatre paramètres. pour tracer son diagramme représentatif, il suffit donc de connaître deux points .

XIII - 2 - TRACE DES COURBES DE CORRELATION (Δx_m , Δx_c) ET ($\Delta\beta_m$, $\Delta\beta_c$) (FIGURES 69 et 70). -

Puisque ces courbes sont les mêmes, quelle que soit la position du tube dans le champ électrique, le plus simple est de tracer ces courbes, lorsque le tube porte-échantillon est placé dans un maximum de champ électrique, car les effets de ε' et ε'' sont alors quasiment séparés.

On introduit dans le tube des échantillons liquides dont on connait ε' et ε'' ; on note les valeurs correspondantes Δx_m et $\Delta\beta_m$ et on trace d'abord les courbes :

$$\Delta x_m = f(\varepsilon' - 1)$$
$$\Delta\beta_m = f(\varepsilon'')$$

puis on substitue à l'échelle $\varepsilon' - 1$: Δx_c tel que $\Delta x_c = q_1 (\varepsilon' - 1)$; de même, on substitue à l'échelle ε'' : $\Delta\beta_c$ tel que $\Delta\beta_c = q_2 \varepsilon''$. q_1 et q_2 sont des constantes arbitraires. Pour conserver le même ordre de grandeur, nous avons choisi q_1 et q_2 tels que pour Δx_m ou $\Delta\beta_m$ = 4 mm , Δx_c et $\Delta\beta_c$ soient égaux aussi à 4 mm. Ce sont les courbes C_1 (Figure 69) et C_2 (Figure 70).

D'un jour à l'autre, ces courbes de corrélation sont déformées par suite des variations de température et d'humidité atmosphérique. Mais, leurs déformations sont telles que les courbes tracées pour différents états de la cavité, se déduisent les unes des autres, par une transformation simple qui est une affinité d'axe Δx_c ou $\Delta\beta_c$ et de rapport k_1 ou k_2.

Sur les figures 69 et 70, sont représentées les courbes déduites de C_1 et C_2 , pour diverses valeurs de k_1 et k_2 , autour de 1.

Le tracé du réseau de droites présentées, Figure 71, et qui correspond au tube placé dans un champ faible, pour la détermination des fortes permittivités, est alors obtenu en introduisant deux liquides de permittivité

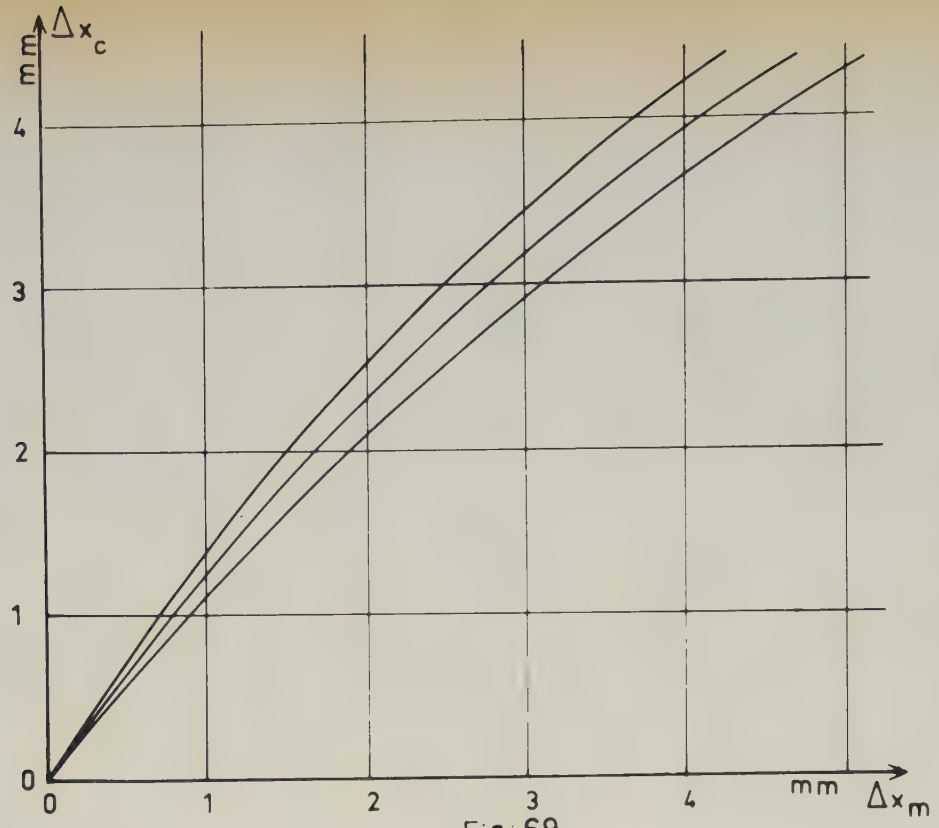


Fig: 69

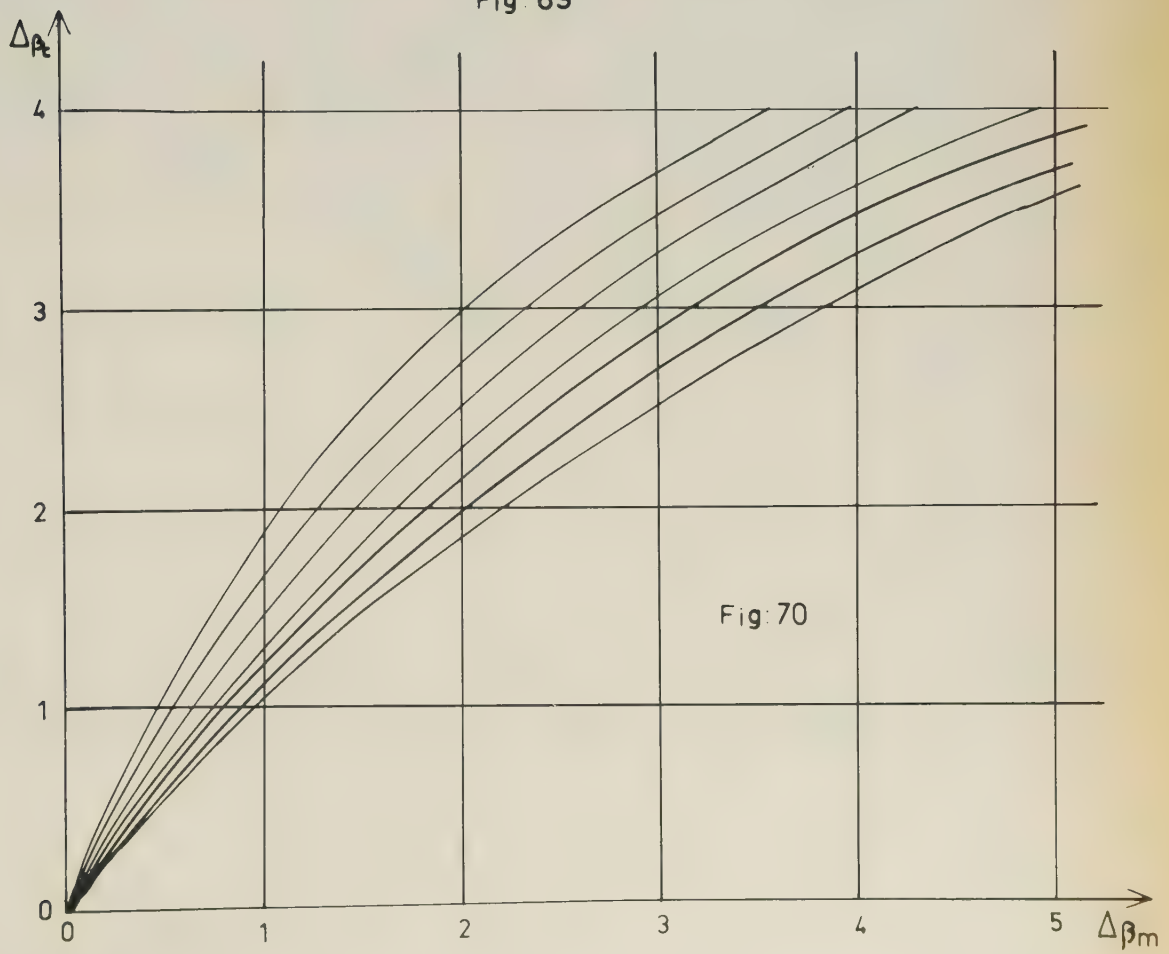
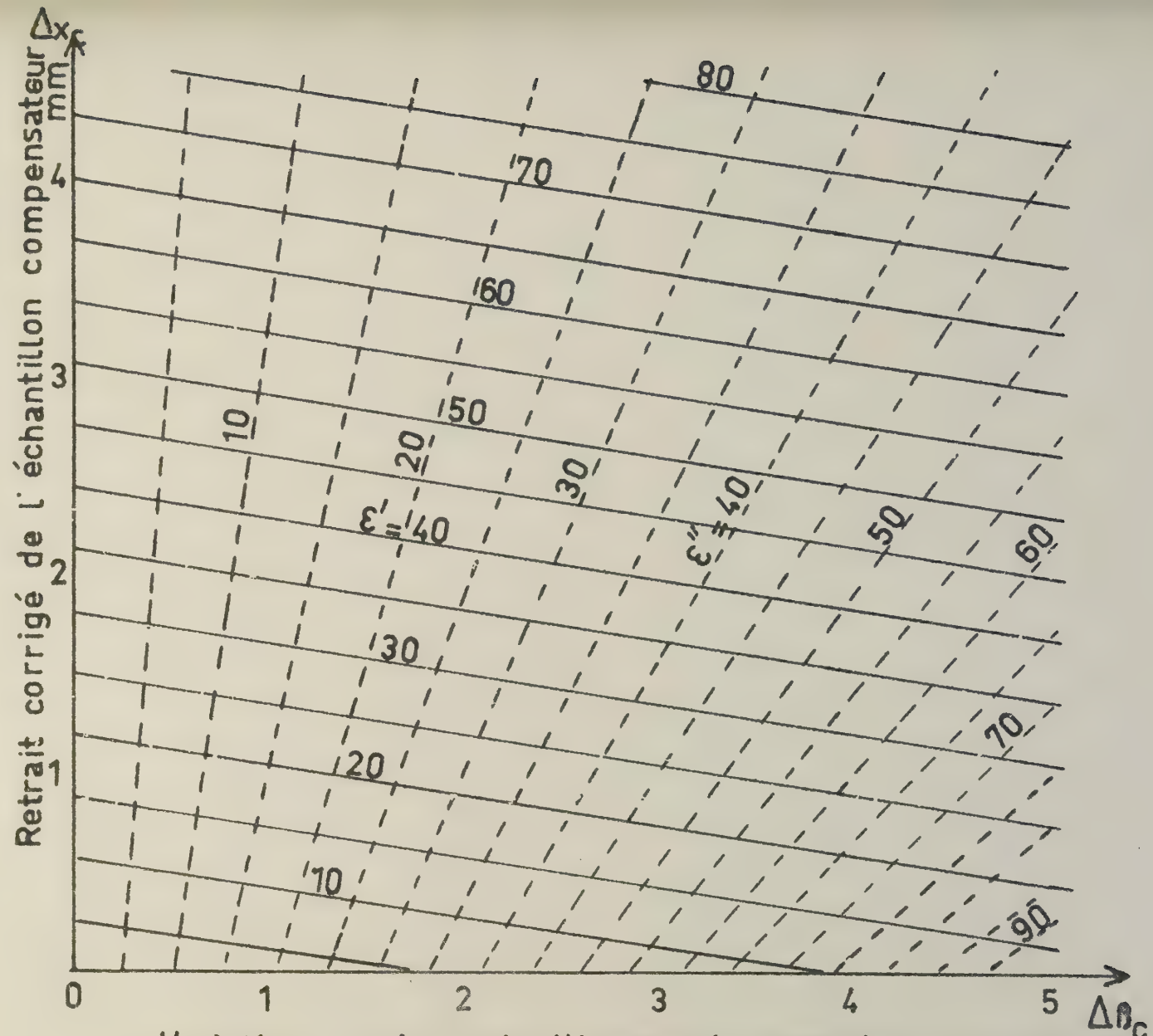


Fig: 70



Variation corrigee de l'inverse du cœfficient de couplage

Fig:71

complexe connue. On mesure, dans chaque cas, Δx_m et $\Delta\beta_m$; on lit Δx_c et $\Delta\beta_c$ correspondant, à partir des courbes C_1 et C_2 des figures 69 et 70. On déduit alors K_1 , K_2 , K_3 , K_4 du système algébrique précédent , ce qui permet la construction du diagramme. Si plusieurs échantillons connus sont employés, la précision n'en est que meilleure. Il est préférable d'introduire des liquides provoquant de fortes variations Δx_m et $\Delta\beta_m$ (tels que l'eau ou le formamide, dans le cas du diagramme de la figure 71, par exemple).

Cette construction faite, pour une position définie du "déplaceur de champ", reste valable, dans tous les cas, lorsqu'on amène le "déplaceur" à cette même position. Mais, des défauts mécaniques empêchant une reproductibilité parfaite de cette position et les états initiaux de résonance de la cavité légèrement variables (comme nous l'avons dit précédemment), rendent nécessaire un contrôle préalable avant chaque série de mesures. Ce contrôle s'effectue, en introduisant un liquide de permittivité connue, qui permet de déterminer les courbes liant Δx_c à Δx_m et $\Delta\beta_c$ à $\Delta\beta_m$ des Figures 69 et 70 qui devront être utilisées au moment de l'expérience.

I-3 - CONDUITE DES MESURES UNE FOIS LES DIAGRAMMES ETABLIS. -

1°) Réglage de l'état de résonance initial

a) On amène le "déplaceur de champ" à la position désirée (toujours la même pour l'utilisation d'un diagramme donné tel que celui de la Figure 71).

b) Le plongeur R_2 est alors amené à l'enfoncement correspondant (courbes de correspondance, Figure 51).

c) Le plongeur de mesure C_M est réglé exactement à son 0.

d) A l'aide du coupleur variable et du plongeur de réglage R_1 , on règle la cavité à la résonance et le couplage β à la valeur 1,5 (p_r = 12 pour h' = 300).

2°) Détermination des courbes de correspondance

a) On introduit un liquide de permittivité connue, par exemple de l'eau, et on rétablit la résonance en retirant le plongeur de mesure C_M d'une quantité Δx_m . A partir de la variation de la puissance réfléchie sur la cavité à la résonance, on déduit $\Delta\beta_m$.

Courbes obtenues par la méthode des perturbations ——
Courbes obtenues par la méthode du C.C. – – – – –

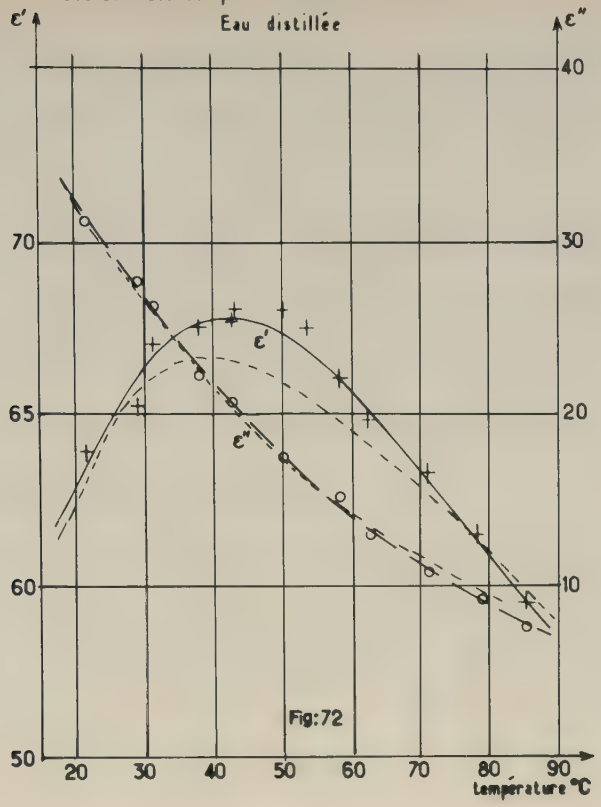


Fig:72

Formamide

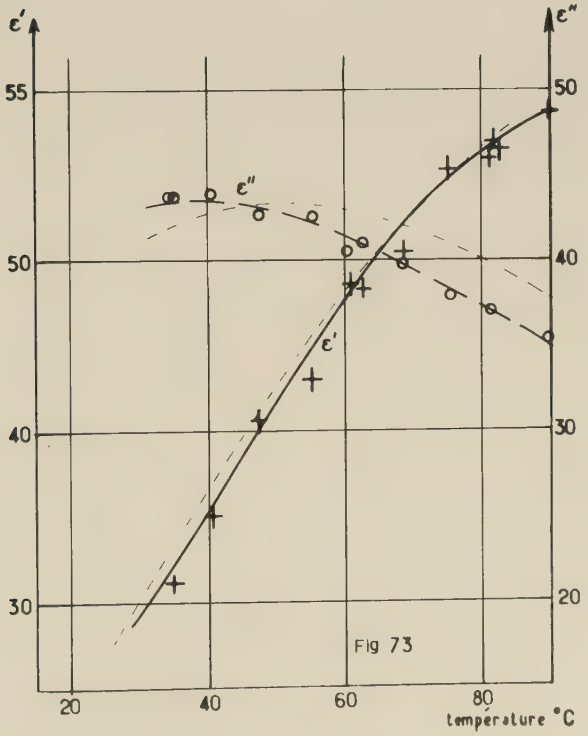


Fig 73

b) Sur le diagramme (Δx_c , $\Delta \beta_c$) $\rightleftharpoons$ (ε' , ε'') de la Figure 71, on lit la valeur que doit avoir Δx_c et $\Delta \beta_c$ pour la permittivité du liquide connu introduit.

c) Sur les diagrammes des figures 69 et 70, on détermine les courbes $\Delta x_c = f(\Delta x_m)$ et $\Delta \beta_c = f(\Delta \beta_m)$ qui doivent être utilisées pour cet état de la cavité. S'il n'y a pas de brusques variations de température et d'humidité, on peut admettre que cet état ne varie pas pendant toute une série de mesures et on peut conserver les mêmes courbes de correspondance.

On peut alors introduire le liquide de permittivité inconnue.

3°) Exemple de mesure :

Nous avons effectué diverses mesures de contrôle. A titre d'exemple, nous présentons Figures 72 et 73 les résultats obtenus pour l'eau et le formamide, en fonction de la température . Nous avons fait figurer, en pointillés, les résultats obtenus par C. DEMAU, à l'aide de la méthode du court-circuit. Ces résultats sont en bon accord, compte tenu des incertitudes de mesure .

-:-:-:-:-:-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

{1}. - ROBERTS et Von HIPPEL (1946) J. Appl. Phys. 17. 610.
{2}. - MONTGOMERY (1954) Technique des mesures en micro-ondes . T. 2
{3}. - REDHEFFER, WILDAM, GORMAN (1952) . J. Appl. Phys. 23. 505.
{4}. - Von HIPPEL (1961). Les diélectriques et leurs applications Dunod-Paris.
{5}. - SURBER et CROUGH (1948) . J. Appl. Phys. 19. 1130.
{6}. - RADO, WRIGHT, EMERSON (1950) . Phys. Rev. 80. p. 273.
{7}. - RADO, WRIGHT, EMERSON, TERRIS (1952) . Phys. Rev. 88. p. 909.
{8}. - SERVANT et GOUGEON (1956). C. R. Acad. Sci. 242. 2318.
{9}. - WEEVERS(1960) . Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux.
{10}. - BENOIT (1949) . Ann. Téléc. 4. 16.
{11}. - Le MONTAGNER et LE BOT (1951). C.R. Acad. Sci. 233 , 1017.
{12}. - LEBRUN (1952). C.R. Acad. Sci. 234. 518.
{13}. - FELDEN (M) et FELDEN (1959). Onde électrique. 390. 754.
{14}. - DEMAU et DELBOS (1965). C.R. Acad. Sci. 261. 5397.
{15}. - DELBOS et DEMAU (1966). Rev. Phys. Appl. I. 287.
{16}. - DEMAU (1968). C.R. Acad. Sci. 267. 813.
{17}. - DEMAU (1969). Thèse Doct. Sci. Bordeaux.
{18}. - JUNG (1960) . J. of Scient. Instr. 37. 372.
{19}. - Varian Associates date sheet for E.P.R. spectrometer. V. 4500.
{20}. - SARDOS (1965). Thèse Doct. Sci. p. 73 - Bordeaux.
{21}. - MARZAT (1962). Thèse de 3ème Cyle - Bordeaux.
{22}. - VICQ , DELBOS , DEMAU (1967). C.R.Acad. Sci. 264. I263.
{23}. - VICQ (1967). Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux.
{24}. - DEMAU (1968). C.R. Acad. Sci. 266. 707.
{25}. - DEMAU (1969) C.R. Acad. Sci. 268. 680.
{26}. - DELBOS (1969). C. R. Acad. Sci. 268. 683.
{27}. - DELBOS (1963). Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux.
{28}. - DELBOS (1964). J. Phys. Appl. Supplément au N° II.
{29}. - ARTMAN (J.D) et TANNESWALD . J. Appl. Phys. 26. 1124. (1965)
{30}. - BOUDOURIS (1964) Annales des Télécommunications t. 19 N° 34.
{31}. - BOUDOURIS (1964) . J. Phys. t. 25 - Supplément au N° 6.
{32}. - ROUSSY et FELDEN (1965). J. Phys. Appl. T. 26 p. 11A.
{33}. - ROUSSY (1964). Annales des Télécommunications t. 19 N° 5-6.
{34}. - BRYDON et HEPPLESTONE (1965). Proc. IEE Vol. 112 N° 2,p. 421 .
{35}. - SERVANT (R) (1960/1961). Cours d'Optique Ultra-Hertzienne.
{36}. - DELBOS (1968). C. R. Acad. Sci. T. 266 p. 787/789.
{37}. - SALEFRAN (1969). Thèse de 3ème Cycle.
{38}. - SERVANT (Y) . Thèse Doct. Sci. Bordeaux (1968).
{39}. - TERRET (C.) (1964) . Thèse de 3ème Cycle - Bordeaux.
{40}. - E. ARGENCE, Th. KAHAN (1964) . Théorie des guides et cavités électromagnétiques. Dunod - Paris.

2ème PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINO - ACIDES AUX HYPERFREQUENCES

INTRODUCTION

Le graphique, obtenu en portant les permittivités ε' et ε" d'un liquide polaire pur en fonction de la fréquence est conforme au schéma de la figure 74.

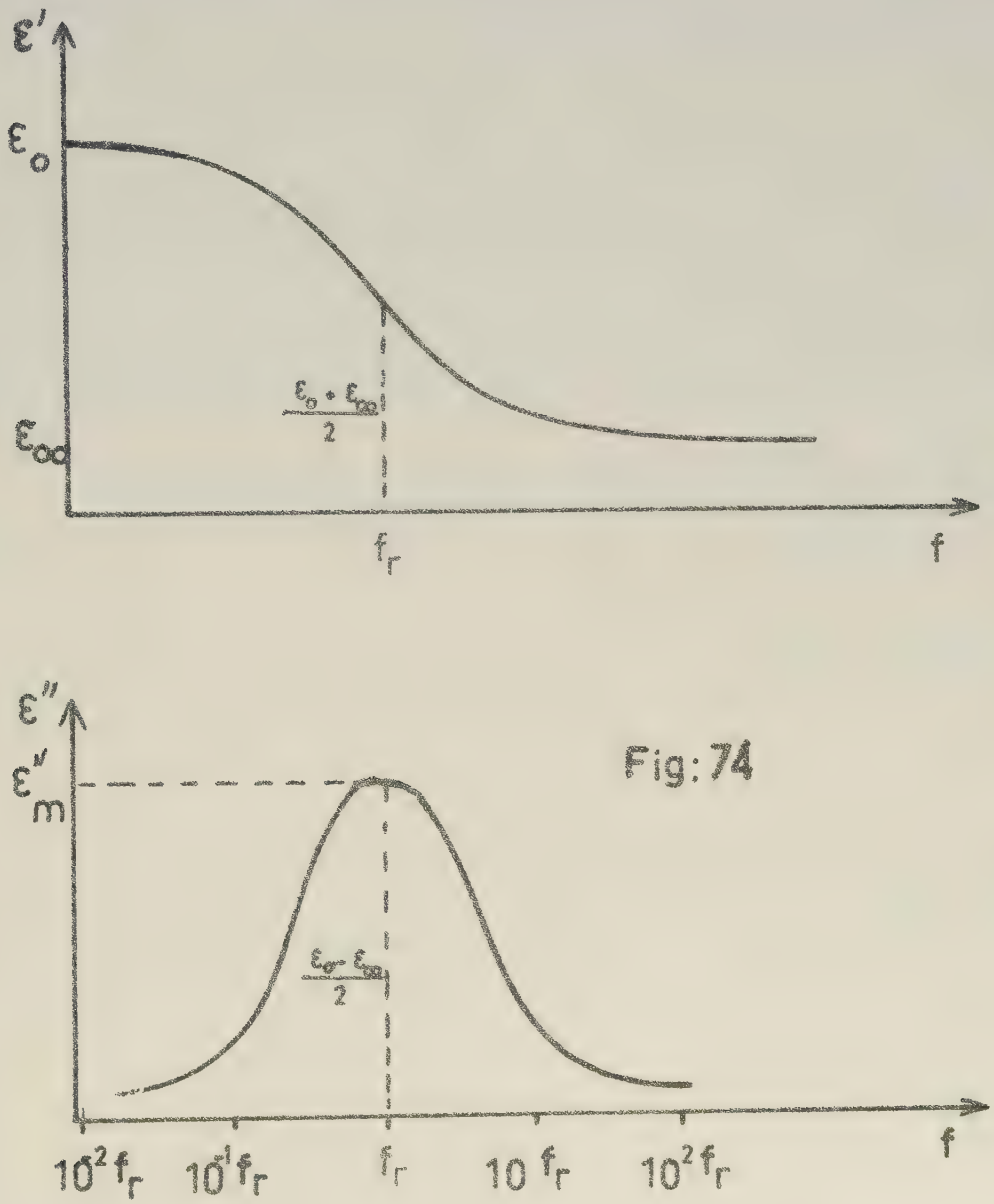


Fig: 74

La permittivité ε' décroît d'une haute valeur ε_o (statique) à la valeur ε_∞(optique), lorsque la fréquence varie de 0 à ∞. La courbe représentative passe par un point d'inflexion pour une fréquence f_r. Dans la zone de la dispersion, il y a un retard de phase entre le mouvement des dipoles et le champ appliqué. Il s'ensuit une perte d'énergie. ε' qui correspond à l'énergie absorbée par cycle, passe par un maximum pour une fréquence du champ appliqué f_r déterminé, appeléefréquence de relaxation ; celle-ci est la même que celle qui correspond au point d'inflexion de la courbe de dispersion. On peut faire correspondre à cette dernière une longueur d'onde : $\lambda_r = c/f_r$ et un temps de relaxation $\tau_o = \lambda_r / 2\pi c$, où c est la vitesse de la lumière (nous y reviendrons par la suite).

Les quantités ε_o , ε_∞ et τ_o , ainsi que la forme de la courbe de dispersion sont toutes reliées aux différents paramètres moléculaires de sorte qu'une étude du comportement diélectrique d'une substance peut être utilisée pour fournir des informations sur les molécules. τ_o est le temps après lequel les dipoles reprennent une distribution au hasard après la suppression d'un champ statique. Pour les molécules cela correspond au temps nécessaire pour que la polarisation (moment électrique par unité de volume de matériau) diminue de 1/e de sa valeur initiale.

En général, il y a plusieurs temps de relaxation ; c'est le cas de solutions aqueuses de molécule d'intérêt biologique (qui possèdent un moment électrique dipolaire relativement important).

En général, une substance biologique peut posséder plusieurs régions de dispersion. Ainsi, SCHWAN (1957) {1} a montré (muscle) qu'il y a, au moins, trois dispersions (α, β, γ) qui se trouvent dans les domaines de fréquence respectivement du Hertz , du kilo Hertz et du giga Hértz.

Un travail récent de SCHWAN (1965) {2} et GRANT (1965, a) {3} , sur des solutions de protéines, révèle l'existence d'une autre dispersion δ qui se trouve entre les régions β et γ . Ainsi, par exemple, pour la dispersion d'une solution de sérum albumine de boeuf, la courbe obtenue est la suivante (Figure 75) .

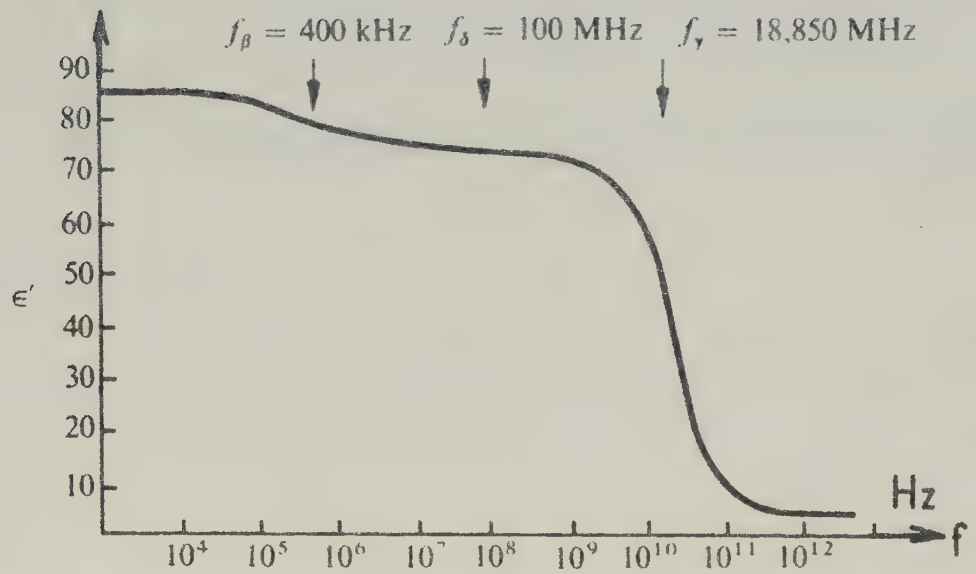


Fig:75

Nous allons donc, dans un premier temps, rappeler les principales théories diélectriques, puis nous examinerons les résultats obtenus sur des solutions d'amino-acides. Nous montrerons ensuite les résultats de nos travaux à la fréquence de 9 455 MHz.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE XIV

LES THEORIES DE RELAXATION APPLIQUEES AUX MOLECULES BIOLOGIQUES

XIV - 1 - INTRODUCTION. -

Dans la pratique, les paramètres de dispersion se déduisent des mesures de ε' et ε'' effectuées à différentes fréquences et à différentes températures. S'il n'y a qu'un seul domaine de relaxation avec un temps de relaxation bien défini et unique (Figure 74) l'exploitation des résultats est relativement simple. Par contre, si les résultats expérimentaux présentent des déformations (par exemple : aplatissement de la courbe d'absorption), on sera amené à admettre l'existence de plusieurs temps de relaxation (distribution continue ou discontinue).Enfin, nous pourrons attribuer les résultats expérimentaux à des domaines bien distincts de relaxation (chacun pouvant lui-même s'exprimer aux distributions continues ou discontinues)tels que β , δ , γ , présentés Figure 75.

La complexité du phénomène amène à considérer, en premier lieu, l'aspect purement phénoménologique, sans se soucier des mécanismes moléculaires. Ensuite, nous examinerons les interprétations moléculaires, plus spécialement les molécules biologiques.

XIV - 2 - ASPECT PHENOMENOLOGIQUE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE. -

A - Temps de relaxation unique :

On écrit que la polarisation P du milieu est la somme d'une polarisation P_1 , due aux déplacements des centres chargés sous l'influence du champ agissant, et de la polarisation d'orientation P_2 qui résulte de l'orientation des moments permanents des molécules polaires

$$P = P_1 + P_2 = \varepsilon_v (\chi_1 + \chi_2) E \qquad (1)$$

χ_1 et χ_2 sont les susceptibilités correspondantes, E le champ agissant et ε_v la permittivité du vide.(*)

Quand on applique,subitement,un champ électrique constant, la

---

(*) $\varepsilon_v = 8,8545 \cdot 10^{-12}$ F/m unite S.I. rationalisé .

polarisation induite P_1 suit instantanement le champ. Par contre, on admet que la polarisation d'orientation P_2 suit le champ avec un certain retard, la dérivée dP_2/dt étant proportionnelle à la différence entre la valeur finale $\varepsilon_v \chi_2 E$ et la valeur instantanée P_2 :

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{1}{\tau_o} (\varepsilon_v \chi_2 E - P_2) \qquad (2)$$

$1/\tau_o$ est une constante de proportionnalité.

En intégrant :

$$P = P_1 + P_2 = \varepsilon_v \left[\chi_1 + (1 - e^{-t/\tau_o}) \chi_2 \right] E \qquad (3)$$

la constante τ_o "temps de relaxation" apparaît,donc, comme une constante de temps.

Si le champ E est alternatif:

$$E_\sim = E_o \; e^{j\omega t}$$

alors $dP_2/dt = j\omega P_2$.

et l'équation (3) peut s'écrire :

$$P_\sim = P_1 + P_2 = \varepsilon_v (\chi_1 + \frac{\chi_2}{1 + j\omega \tau_o}) E_\sim = \varepsilon_v \chi E_\sim$$

La permittivité complexe du milieu rapporté au vide est alors :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' = 1 + \chi = 1 + \chi_1 + \frac{\chi_2}{1+ j\omega\tau_o} \qquad (4)$$

Pour $\omega = 0$:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_o = 1 + \chi_1 + \chi_2$$

lorsque $\omega \to \infty$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty = 1 + \chi_1$$

L'expression (4) peut s'écrire en fonction de ε_o et ε_∞ :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\,\tau_o} \qquad (5)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_o)^2} \qquad (6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\omega\,\tau_o}{1 + (\omega\,\tau_o)^2} \qquad (7)$$

Ce sont les équations de Debye {4}.

Lorsque $\omega\,\tau_o = 1$, l'absorption devient maximale et :

$$\varepsilon''_{max} = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{2}$$

En même temps , la courbe représentative de ε' en fonction de $\omega\,\tau_o$ présente un point d'inflexion.

La pulsation ω_r telle que $\omega_r\,\tau_o = 1$ est la pulsation de relaxation à laquelle correspond la fréquence de relaxation $f_r = \omega_r / 2\pi$ et la longueur d'onde $\lambda_r = C/f_r$ introduite précédemment (C vitesse de la lumière).

En faisant intervenir non plus les pulsations ω mais les longueurs d'onde correspondantes, on écrit aussi :

puisque : $\tau_o = \frac{1}{\omega_r} = \frac{1}{2\pi f_r}$ et $\omega = 2\pi f$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1+(\lambda_r/\lambda)^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (f/f_r)^2} \qquad (8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (\lambda_r/\lambda)^2} \cdot \frac{\lambda_r}{\lambda} = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (f/f_r)^2} \cdot \frac{f}{f_r} \qquad (9)$$

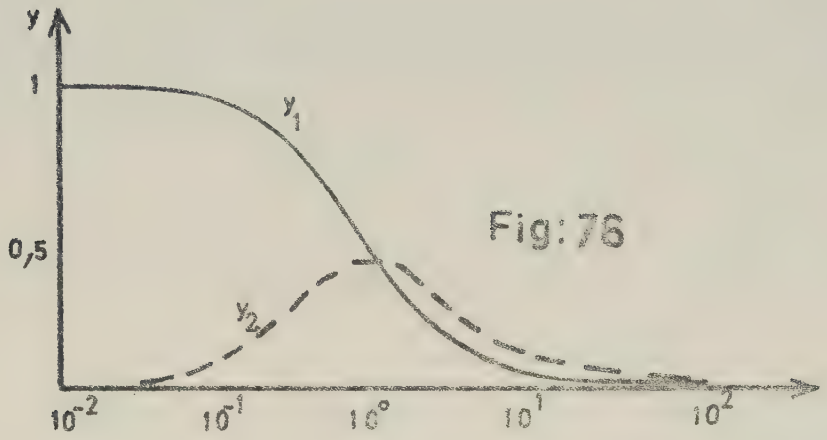


Fig: 76

Si l'on représente les fonctions $y_1 = \frac{1}{1 + (\omega\tau_o)^2}$ et $y_2 = \frac{\omega\tau_o}{1 + (\omega\tau_o)^2}$ qui déterminent le comportement de ε' et ε'' , on obtient le schéma de la Figure 76 sur laquelle $\omega\tau_o$ a été porté en échelle logarithmique. La courbe des pertes est alors symétrique autour de la valeur $\omega\tau_o = 1$.

Mais, on peut aussi représenter ε^* dans un diagramme dans le plan complexe, c'est-à-dire ε' en fonction de ε'' (diagramme d'Argand). D'après {6} et {7} , on obtient alors un arc de cercle de diamètre $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$ et dont le centre a pour coordonnées $\left(\frac{\varepsilon_o + \varepsilon_\infty}{2}, 0 \right)$ (Figure 77).

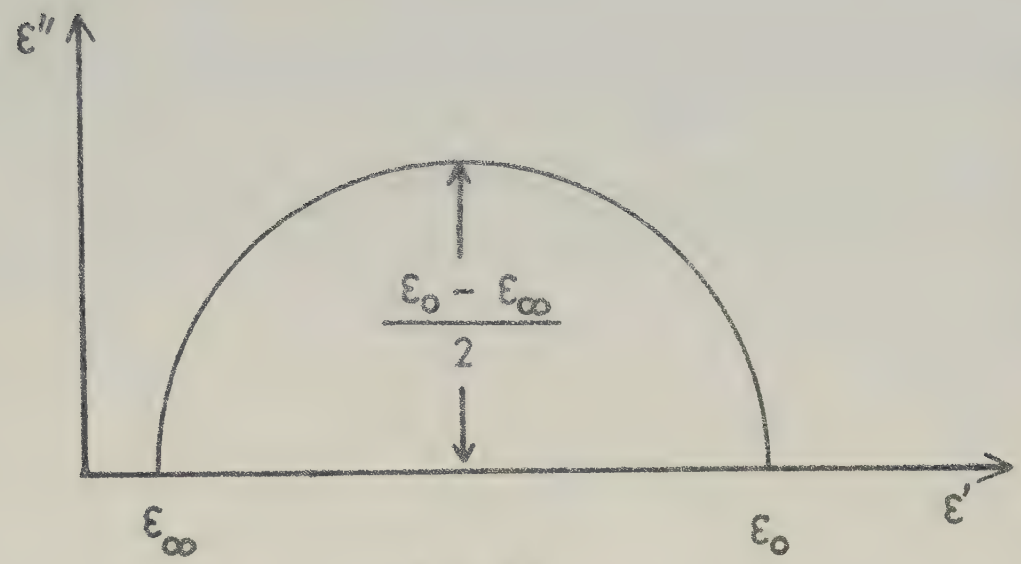


Fig: 77

La position d'un point représentatif P de ce cercle dépend de la fréquence f :

$$\operatorname{tg} \theta = \omega \tau_o \qquad \text{d'après (6) et (7).}$$

La représentation en demi-cercle de ε' et ε'' en fonction de f s'accorde avec l'observation expérimentale, présentée en introduction, dans le cas d'un liquide polaire pur idéal. L'eau pure est une approximation de ce cas, bien qu'une faible distribution de temps de relaxation soit encore possible.

B - Cas de plusieurs temps de relaxation ou d'une distribution de temps de relaxation :

En fait, on obtient, en général, des courbes plus aplaties (Figure 78) que celles représentées Figure 76.

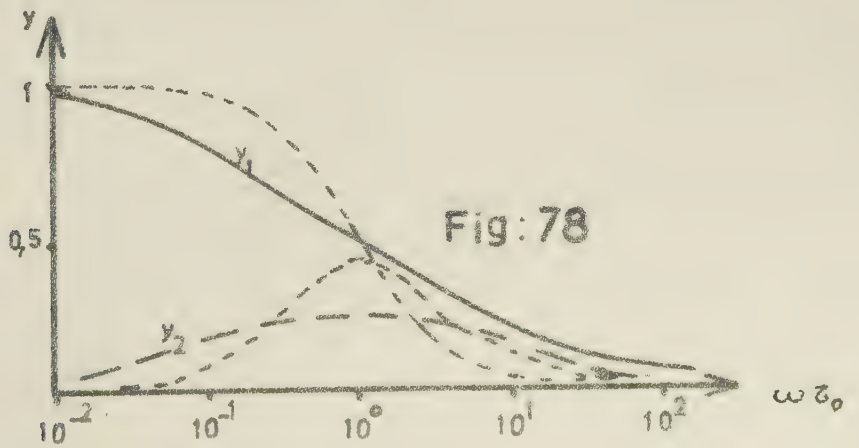


Fig: 78

La courbe de dispersion s'étend sur un domaine de fréquence plus large et le maximum d'absorption se trouve abaissé. Mais la symétrie logarithmique de la courbe d'absorption est conservée.

Le diagramme d'Argand obtenu en portant ε'' en fonction de ε' n'est alors plus un demi-cercle complet mais plutôt un arc de cercle (Figure 79) dont le centre est en dessous de l'axe des ε'.

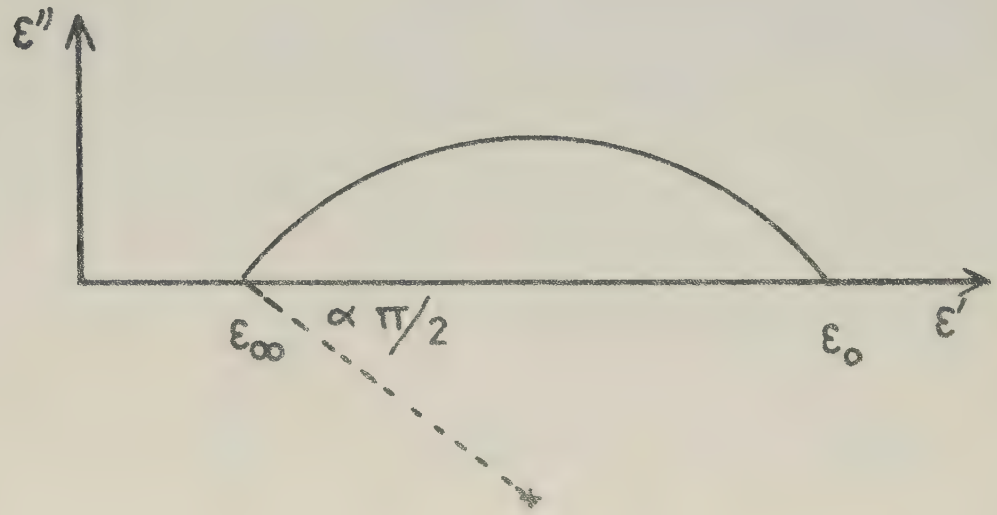


Fig: 79

COLE et COLE {5} eurent l'idée d'introduire à côté des trois paramètres ε_o ,ε_∞ et τ_o de la théorie de Debye, un quatrième paramètre pour caractériser l'arc circulaire du diagramme d'Argand (ε' , ε''). Ce dernier est l'angle α (mesuré en unité $\pi/2$) que fait l'axe réel ε' avec un rayon issu d'un des points d'intersection de l'axe avec cet axe ε'. On aura $0 < \alpha < 1$. Lorsque $\alpha = 0$, on retrouve le demi cercle de Debye.

Le résultat de la théorie de Debye est alors amené à être remplacé par la relation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega \tau_o)^{(1-\alpha)}} = \varepsilon' - j\,\varepsilon'' \qquad (10)$$

En explicitant parties réelle et imaginaire, on obtient :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\left|1 + (\omega\tau_o)^{1-\alpha} \cdot \sin 1/2\ \alpha\pi\right|}{1 + 2\,(\omega\tau_o)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_o)^{2(1-\alpha)}} \qquad (11)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\,(\omega\tau_o)^{1-\alpha} \cdot \cos \frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_o)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_o)^{2(1-\alpha)}} \qquad (12)$$

Ce qui peut encore s'écrire :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{1}{2}(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\left[1 - \frac{\mathrm{sh}\ |(1-\alpha)\,x|}{\mathrm{ch}\ |(1-\alpha)\ x| + \sin \frac{1}{2}\alpha\pi}\right]$$

$$\varepsilon'' = \frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\cos \frac{1}{2}\alpha\pi}{\mathrm{ch}\ |(1-\alpha)\,x| + \sin \frac{1}{2}\alpha\pi} \quad \text{avec } x = \mathrm{Log}\,(\omega\tau_o)$$

D'après ces expressions, le facteur de pertes passe par un maximum pour $\omega\tau_o = 1$ et alors :

$$\varepsilon''_{max} = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{2}\ \mathrm{tg}\left[(1-\alpha) \cdot \frac{\pi}{4}\right]$$

Cette expression est en accord avec beaucoup de résultats expérimentaux qui donnent un maximum inférieur à celui de la théorie de Debye qui est égal à $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)/2$. La symétrie logarithmique de la courbe d'absorption est conservée mais le domaine de dispersion est élargi (Figures 78 et 79).

L'introduction de ce quatrième paramètre (α) n'est, en définitive, qu'un moyen empirique assez efficace pour chiffrer l'écart entre l'expérience et la théorie de Debye.

Pour une solution aqueuse de sérum albumine humain, on note une faible distribution de temps de relaxation (Figure 80).

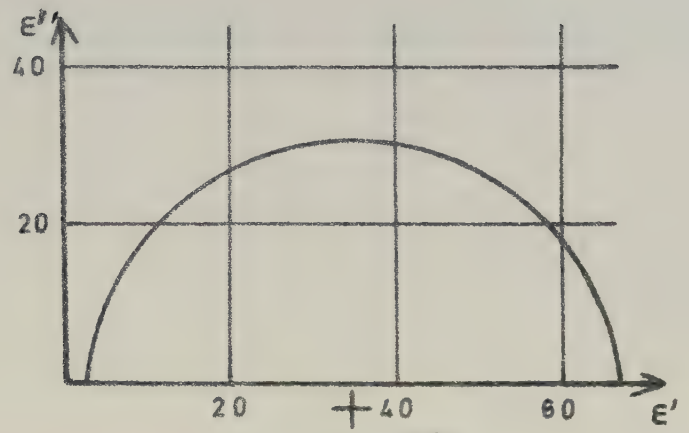


Fig: 80

Pour interpréter une distribution asymétrique, une autre représentation a été proposée par COLE et DAVIDSON {6} telle que :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_o)^\beta} \qquad (13)$$

avec $0 \leq \beta < 1$.

Enfin, s'il existe deux ou plusieurs régions de dispersion, on pourra obtenir un diagramme d'Argand possédant plusieurs arcs ou un ou plusieurs arcs déformés.

Toutes ces observations ont conduit à attribuer ces déformations à l'existence de plusieurs temps de relaxation. A chaque valeur de τ_o correspondrait une contribution du type Debye et la somme de toutes les contributions donnerait des courbes plus proches des résultats de mesure .

L'idée d'une distribution discontinue de temps de relaxation conduit d'abord à remplacer l'équation (5) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_{p=1}^{n} \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)_p}{1 + j\omega\tau_p}$$

Mais, ceci ne permet pas de représenter convenablement les résultats

On est conduit rapidement au concept de distribution des temps de relaxation. Si nous désignons par f (τ) une fonction de distribution qui devra remplir la condition :

$$\int_0^\infty f(\tau)\, d\tau = 1$$

on est amené alors à remplacer (5) par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)\, d\tau}{1 + j\omega\tau}$$

soit, en explicitant partie réelle et imaginaire :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)\, d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega\tau\, f(\tau)\, d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

La détermination précise de la fonction de distribution et la recherche de la signification physique sont évidemment difficiles. Pour donner une première interprétation à leur représentation empirique , COLE et COLE utilisèrent cette notion de distribution et ils trouvèrent que leurs formules (11) et (12) peuvent résulter d'une fonction de distribution de la forme :

$$f(s) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin \alpha\pi}{\operatorname{ch}\left[(1-\alpha)\, s\right] - \cos \alpha\pi}$$

dans laquelle $s = \log (\tau/\tau_0)$.

XIV - 3 - ASPECTS MOLECULAIRES DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE. -

Nous avons, jusqu'à présent, considéré la relaxation diélectrique sous l'aspect purement macroscopique. Nous allons l'envisager, maintenant au point de vue moléculaire.

Si nous utilisons la relation: $P = \varepsilon_v \times E$

dans un champ statique ;

$$P_s = \varepsilon_v (\varepsilon_o - 1) E$$

dans un champ de pulsation infini :

$$P_\infty = \varepsilon_v (\varepsilon_\infty - 1) E$$

En substituant ε, ε_o et ε_∞ respectivement par $(\frac{P}{\varepsilon_v E} + 1)$, $(\frac{P_s}{\varepsilon_v E} + 1)$ et $(\frac{P_\infty}{\varepsilon_v E} + 1)$ nous obtenons de l'équation (5) la relation :

$$P = P_\infty + \frac{P_s - P_\infty}{1 + j\omega \tau_o} \qquad (15)$$

Si, au lieu de considérer la polarisation P du milieu , nous prenons la polarisation molaire complexe définie par :

$$p = \frac{M}{d} \frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} \qquad (16)$$

où M est la masse moléculaire, et d la densité, nous obtiendrons pour un champ statique :

$$p_s = \frac{M}{d} \frac{\varepsilon_o - 1}{\varepsilon_o + 2} \qquad (17)$$

et pour un champ de pulsation infinie :

$$p_\infty = \frac{M}{d} \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \qquad (18)$$

(p_s et p_∞) sont des quantités réelles).

On peut alors introduire un nouveau temps de relaxation τ_m. qui sera défini par la relation :

$$p = p_\infty + \frac{p_o - p_\infty}{1 + j\omega \tau_m} \qquad (19)$$

obtenue par analogie avec l'équation (15). On appellera τ_m le "temps de relaxation moléculaire".

La relation qui lie τ à τ_m s'obtient en remplaçant dans (15) p , p_s et p_∞ par leur définition (16) , (17) et (18). On obtient alors :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_m \frac{\varepsilon_o + 2}{\varepsilon_\infty + 2}}$$

Par identification avec la relation (5) , on déduit :

$$\tau_o = \tau_m \frac{\varepsilon_o + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \qquad (20)$$

L'introduction de ce temps de relaxation moléculaire n'est évidemment intéressant que dans la mesure où p , la polarisation molaire peut s'exprimer en fonction des grandeurs moléculaires telles que la polarisabilité et le moment dipolaire permanent.

Debye a obtenu l'expression suivante :

$$p = \frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} \frac{M}{d} = \frac{n_b}{3\varepsilon_v} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + j\omega\tau_m} \right) \qquad (21)$$

n_b étant le nombre de molécules par unité de volume,

α la polarisabilité moléculaire ,

μ le moment dipolaire moléculaire,

k la constante de Botzmann,

T la température absolue.

Emploi des mesures optique et statique :

Dans le cas "optique" ($\omega \to \infty$) , nous avons :

$$p_\infty = \frac{n_b . \alpha}{3\varepsilon_v}$$

et dans le cas "statique" ($\omega \to 0$) :

$$p_s = \frac{n_b}{3\varepsilon_v} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\ k\ T} \right)$$

Pour obtenir l'équation (21),Debye admet l'expression de CLAUSIUS - MOSSOTTI relative au champ électrique E_i agissant sur une molécule donnée :

$$E_i = \frac{\varepsilon_o + 2}{3} E$$

où E est le champ appliqué extérieur.

ONSAGER (1937) {7} a montré que la valeur de CLAUSIUS-MOSSOTTI pour le champ appliqué pouvait être remplacéepar :

$$E_i = \frac{3\ \varepsilon_o}{2\ \varepsilon_o + 1} E$$

ce qui conduit à l'équation donnant μ^2 en fonction de ε_o :

$$\mu^2 = 9\ k\ T \frac{\varepsilon_v}{n_b} \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\ (2\ \varepsilon_o - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_o\ (\varepsilon_\infty + 2)^2}$$

Si on étudie $\frac{\mu^2 \cdot n_b}{kT}$ en fonction de ε_o , on doit donc obtenir avec une bonne approximation une ligne droite. C'est le cas de nombreux liquides polaires purs. Ainsi, la théorie d'ONSAGER montre que le terme prédominant, dans l'expression de la permittivité, pourra être dans le cas général, le carré du moment dipolaire de la molécule à l'état gazeux.

De l'étude de ε_o en fonction de la température, COLE {9} déduit l'énergie de la liaison hydrogène : 4,6 Kcal/mole.

Ainsi, l'équation d'ONSAGER non modifiée, fait défaut dans le cas des liquides hydroxyliques, ce qui exclut son emploi pour les molécules biologiques où les liaisons hydrogène jouent un rôle important , sur lequel nous reviendrons.

Divers essais ont été faits pour modifier l'équation d'ONSAGER : le plus connu est dû à KIRKWOOD - (1939) {10} :

$$\frac{(\varepsilon_o - 1)(2\varepsilon_o + 1)}{9\varepsilon_o} = \frac{n_b}{3\varepsilon_v}\left(\alpha + \frac{g\mu^2}{3kT}\right) \qquad (22)$$

Le facteur g est appelé le paramètre de corrélation ; il est égal à l'unité pour une molécule en rotation libre. L'écart de g à l'unité est une mesure du degré de l'interaction moléculaire et sa valeur doit être déduite d'un modèle de la structure liquide. Une autre représentation de l'équation (22) consiste à ecrire mm^* à la place de $g\mu^2$ où m est le moment dipolaire moléculaire dans le liquide et m^* le vecteur somme de m et du moment induit dans l'environnement immédiat.

Dans le cas des liquides associés, il est ainsi possible d'envisager, à partir des résultats diélectriques, divers modèles moléculaires qui peuvent convenir aussi bien les uns que les autres aux faits expérimentaux. Il est souvent très utile de combiner les résultats diélectriques avec des résultats déduits d'autres techniques expérimentales, afin d'exclure certaines interpretations ou pour en confirmer d'autres. Il faut souligner qu'une valeur élevée de ε_o n'implique pas l'existence de dipoles permanents. D'autres mécanismes de polarisation existent et font apparaître des permittivités élevées qui n'ont rien à voir avec la rotation dipolaire. Citons par exemple l'effet Maxwell-Wagner.

XIV - 4 - EMPLOI DES MESURES DE DISPERSION :

Nous allons, maintenant , envisager l'usage des mesures de dispersion et plus particulièrement celui du temps de relaxation τ_m . τ_m peut être considéré comme la mesure du temps que met l'unité "relaxante" pour se réorganiser dans un état donné pris comme référence. Le fait de parler d'unité "relaxante" veut dire qu'il ne s'agira pas forcément d'une molécule. Le cas le plus simple est celui d'une molécule sphérique évoluant dans un milieu homogène continu. Dans ce cas, Debye a donné l'expression du temps de relaxation moléculaire τ_m en fonction de la viscosité η du rayon a de la molécule et de la température absolue T.

$$\tau_m = 4\pi a^3 \frac{\eta}{k T} \qquad (23)$$

Cette équation peut être considérée comme approximativement valable, dans le cas de grosses molécules polaires dans un solvant dont les molécules sont beaucoup plus petites, ou encore dans le cas de certains liquides polaires purs dont les molécules peuvent être considérées comme sphériques. Une solution de protéines pourra se rapprocher du premier modèle.

En fait, il est relativement rare de trouver un comportement de la relaxation en accord avec l'équation (23) et il est nécessaire d'étudier le temps de relaxation en fonction d'autres phénomènes moléculaires.

Lorsque la liaison hydrogène intervient dans la molécule (ou dans la solution), on peut établir une relation entre le temps de relaxation et la probabilité de rupture de la liaison (HAGGIS - 1952) {11}.

Dans d'autres cas, certains liquides peuvent être constitués d'agglomérats de molécules et le temps de vie de ces agglomérats peut être lié au temps de relaxation (FRANK and WEN - 1957) {12}. Chacune de ces possibilités sera considérée à propos de l'eau.

La relaxation diélectrique peut être considérée comme un processus alternatif d'une unité mouvante, évoluant entre deux positions d'équilibre séparées par une barrière de potentiel. Dans ce cas, le temps de relaxation est lié à la reproductibilité de ces états. D'après EYRING {13}:

$$\eta = A\, e^{\Delta F/kT}$$

l'expression du temps de relaxation moléculaire devient :

$$\tau_m = \frac{4\pi a^3}{k T} . e^{\Delta F/kT}$$

ΔF étant l'énergie d'activation.

Soit en posant : $B = \frac{4\pi a^3}{k T}$: $\tau_m = B\, e^{\Delta F/kT}$

Des considérations thermodynamiques conduisent à :

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

ΔS : entropie d'activation et ΔH : enthalpie ou chaleur d'activation.

La variation de B avec la température est beaucoup plus petite que le terme exponentiel. Ainsi, en traçant le graphique de $\text{Log } \tau_m$ en fonction de $1/T$, on obtiendra approximativement une ligne droite dont la pente fournira ΔH et l'intersection avec l'axe $(\text{Log } \tau_m)$: ΔS

$$\text{Log } \tau_m = \text{Log } B + \frac{\Delta F}{kT} \; ; \; \text{Log } \tau_m = \text{Log } B - \frac{\Delta S}{k} + \frac{\Delta H}{kT} \qquad (24)$$

ΔH et ΔS peuvent ensuite être reliées à la structure puisque ΔH est une mesure de force de liaison et ΔS est relatif au désordre local.

Ainsi, le phénomène de relaxation diélectrique a été envisagé sous son aspect le plus général ; il peut très bien n'avoir aucun rapport avec une rotation de dipoles ; c'est le cas de l'effet Maxwell-Wagner qui est distinct de l'effet Debye et peut intervenir pour les électrolytes en biologie. Nous n'en parlerons pas ici ; mais nous dirons simplement qu'il se rencontre dans un milieu hétérogène dont les composants ont des permittivités et des conductivités différentes.

Notre exposé de la théorie diélectrique n'est nullement exhaustif ; l'on se reportera aux différents traités publiés sur ce sujet {4} {8} {46} et {47} . Ces rappels sont uniquement une introduction à l'exposé des principaux résultats obtenus pour des molécules d'intérêt biologique.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE XV

QUELQUES RESULTATS D'ETUDES DE PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'EAU ET DE SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINO-ACIDES

XV -1 - INTRODUCTION. -

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus pour des molécules d'intérêt biologique. La première molécule considérée sera l'eau. (L'interprétation de ses propriétés diélectriques est difficile). Puis, nous examinerons les résultats obtenus pour des solutions aqueuses d'amino-acides. Pour cet exposé, nous avons repris les données d'un article récent de E.H. GRANT {48} et nous renvoyons à l'importante bibliographie de cet article.

XV - 2 - L'EAU LIQUIDE. -

A - GENERALITES :

De nombreuses théories, souvent contradictoires, se rapportant à la structure de l'eau liquide,ont été suggérées. L'apport des études diélectriques a été qualitatif, plutôt que quantitatif.

Beaucoup de travaux ont été effectués et un grand nombre de mesures a eté fait aux longueurs d'onde inférieures à 1 cm. HASTED (1963) {14} a donné une importante bibliographie sur ce sujet ; COOK , également, en 1952. La majorité des chercheurs admettent que la dispersion de l'eau est du type Debye avec une permittivité variant de $\varepsilon_o = 80$ à $\varepsilon_\infty \sim 5$, à une température de 20° C. La relaxation dépend fortement de la température (elle varie de 3,34 cm à 0,61 cm, entre 0 et 75° C). Plus tard, GRANT et ses collaborateurs (1956) {15} , travaillant entre 1 et 50 cm, suggèrent que le comportement diélectrique de l'eau est plus compatible avec l'équation (10) de COLE-COLE {5} où $\alpha = 0{,}02$. Ils proposent la valeur $\varepsilon_\infty = 4{,}5$, qui correspondrait bien aux résultats de l'infra-rouge lointain et prévoient ainsi la nécessité d'une région de dispersion subsidiaire aux longueurs d'onde millimétriques ou sous-millimétriques. Des mesures à

8 mm furent effectuées par POLEY (1955) {16} et par GRANT (1959) {17}; d'autres , par RAMPOLLA (1959) {18} à 20° C (à λ= 3,1 mm). Les résultats montrent une region subsidiaire de dispersion dans les domaines millimétrique et submillimétrique . Mais il ne faut pas oublier que les erreurs de mesure sont importantes dans ces régions.

B - PERMITTIVITE STATIQUE DE L'EAU. -

L'interprétation structurale précise du comportement diélectrique de l'eau est difficile, comme pour d'autres méthodes d'investigation. La valeur de la permittivité statique ε_o est importante, compte tenu du moment dipolaire moléculaire connu, ce qui confirme la nature associée du liquide et la présence d'une structure ouverte maintenue par liaison hydrogène . HAGGIS et ses collaborateurs (1952) {11} supposent que l'eau se compose d'un ensemble statistique de cinq types de molécules d'eau avec 0,1 , 2 , 3 ou 4 liaisons "hydrogène" par molécule . Ils évaluent ensuite, la permittivité statique, en utilisant ce modèle moléculaire et la théorie de KIRKWOOD (1939) {10} relative aux diélectriques polaires associés. Dans sa theorie, HAGGIS suppose que les liaisons "hydrogène" sont soit formées, soit rompues et il ne prevoit pas de liaisons "hydrogène" lâches qui seraient intermédiaires. Ce dernier concept fut introduit par POPLE (1951) {19},mais la concordance de la théorie avec l'expérience est moins satisfaisante que dans l'hypothèse d'AGGIS (malgré un accord relativement bon en ce qui concerne les variations thermiques). D'autres théories relatives à la structure de l'eau admettent l'existence de "grappes" ou d'agrégats. Le comportement diélectrique serait alors une propriété de ces agrégats plutôt que des molécules prises individuellement.

C - RELAXATION DE L'EAU. -

Pour HAGGIS, le temps de relaxation est une mesure de la probabilité de rupture de la liaison hydrogène ; le diagramme représentatif de l'équation (24) :

$$\text{Log } \tau_m = f\left(\frac{1}{k\,T}\right)$$

prévoit une droite de pente ΔH . La valeur de ΔH déduite des mesures diélectriques est d'environ 3,5 à 4,0 Kcal/mole. Ceci confirmerait l'hypothèse d'une rupture ou d'une modification d'une liaison hydrogène pendant la relaxation. L'équation (23) de Debye semble rester valable dans le cas de l'eau (la valeur du rayon moléculaire est voisine de la

demi-distance entre les atomes d'oxygène ; mais cet accord quantitatif semble une coïncidence). Par ailleurs, il semblerait que le même mécanisme moléculaire soit responsable de la viscosité et de la relaxation diélectrique , surtout du fait que les deux processus ont la même énergie d'activation SAXTON (1952) {20} . HILL (1954) {21} et GRANT (1957) {22}}ont essayé de montrer une proportionnalité entre τ et η/T , dans le cas de l'eau. POWLES (1965) {23} et KRYNICKI (1966) {24} ont cherché à relier relaxation diélectrique, viscosité et mesures de R.M.N.

Une façon distincte d'envisager le problème est celle de FRANK et WEN (1957) {12} dans leur théorie "Flickering Cluster" : " grappe mouvante" . Ils admettent que les molécules d'eau sont, par liaisons "hydrogène", liées en grappes d'une durée de vie d'environ 10^{-11} à 10^{-10} seconde et que ceci correspond à l'observation du temps de relaxation diélectrique. BUYS et CHOPPIN (1964) {25}, par les études des bandes d'absorption entre 1,1 et 1,3 μ ont interprété leurs résultats en admettant l'existence de grappes, comportant, au maximum, 90 molécules à 20° C. PAULING (1960) {26} admet aussi une formation de grappes, mais en forme de dodecaèdre pentagonal.

D - CONCLUSION. -

En conclusion,la dispersion diélectrique de l'eau est caractérisée par un seul temps de relaxation, ou une faible distribution de temps de relaxation, centré autour de 0,92 10^{-11} seconde à 20° C (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1,74 cm.) . Par contre, ce temps de relaxation dépend fortement de la température. La permittivité varie de 80 à 5,5 . Une dispersion subsidiaire entre la région des micro-ondes et l'infra-rouge lointain serait possible mais discutée (GEBBIE , CHAMBERLAIN (1966)) {27}.

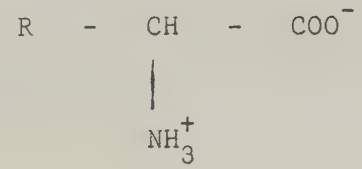
Les propriétés diélectriques de l'eau impliquent une structure ouverte hautement associée, les molécules étant unies par liaison "hydrogène". Pour une vue plus étendue du comportement de l'eau, il faut se reporter également à HASTED (1963) {28}.

XV-3 - SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINO-ACIDES. -

A - GENERALITES :

Les amino-acides de formules brutes : R - C_2 H_4 NO_2 se présen-

tent sous la forme d'ions amphotères. Pour les α-amino-acides nous avons par exemple la formule générale :



Une solution aqueuse d'amino-acide présente deux régions de dispersion D_1 et D_2 correspondant aux deux constituants présents : eau et soluté (Figure 81). Nous verrons cependant qu'en général, il faudra admettre, que dans de telles solutions, il y a trois constituants en présence : le soluté , l'eau de structure normale et l'eau possédant une structure modifiée par la présence du solute. Dans ce dernier cas,nous aurons une courbe analogue à celle présentée figure 75.

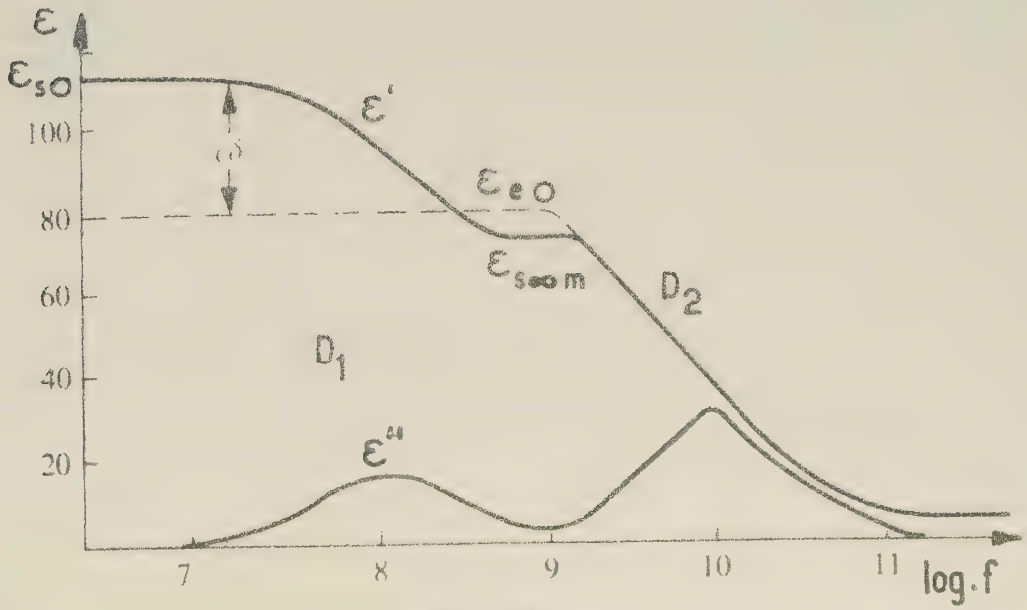


Fig: 81

E - DEFINITIONS DES PARAMETRES D'ETUDES DE CES SOLUTIONS :

1°) L'incrément diélectrique

Pour étudier le mélange d'une substance diluée dans un solvant, on utilise l'incrément diélectrique "δ " . Cette quantité est habituellement choisie pour comparer les polarités moléculaires. δ est défini par :

$$\delta = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_e}{C}$$

ε_s est la permittivité de la solution , ε_e celle du solvant pur et C la concentration du soluté en moles par litre. Lorsque le solvant est l'eau, l'incrément diélectrique est quelquefois défini {29} comme la variation de la permittivité de la solution par mole du soluté pour 1000 g (ou un litre d'eau). Pour des solutions diluées, on utilise indifféremment la concentration du soluté exprimée en moles par litre de solution ou en moles pour 1000 g. ou pour un litre d'eau.

Lorsque le poids moléculaire du soluté n'est pas connu exactement, comme dans le cas de protéines, $\delta = \Delta\varepsilon / C$ est remplacé par l'incrément en poids : $\Delta\varepsilon/g$ où g est le nombre de grammes de soluté par litre. Ainsi :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{g} = \frac{\delta}{M}$$

où M est le poids moléculaire. Les valeurs numériques de l'incrément exprimées de deux façons sont complètement différentes.

L'incrément diélectrique statique sera exprimé par :

$$\delta_s = \frac{\varepsilon_{so} - \varepsilon_{eo}}{C}$$

ε_{so} est la permittivité statique de la solution ,ε_{eo} est la permittivité statique de l'eau.

Pour les faibles concentrations, en général, δ_s est constant, c'est-à-dire que la relation qui lie ε à la concentration est linéaire.

A part quelques exceptions, telles que les solutions d'urée, les solutions aqueuses de substances autres que les amino-acides et protéines ont des valeurs négatives de δ_s ; en effet, l'eau a une si forte permittivité que le remplacement,en partie,de l'eau;par une substance de plus faible permittivité impose une plus faible permittivité au mélange.

REMARQUE :

Si l'on considère la courbe de dispersion d'une solution d'amino-acides (Figure 81), on constate que $\varepsilon' = f(\log f)$, entre les deux domaines D_1 et D_2, passe par un point d'inflexion où la tangente à la courbe est sensiblement horizontale. Cette courbe a, en ce point, pour ordonnée $\varepsilon'_{S\infty m}$. L'écart :

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{eo} - \varepsilon'_{sm}$$

peut caractériser la dispersion de la solution. Il faut noter que $\varepsilon'_{S\infty m}$ est différent de ε'_{eo}.

2°) Les paramètres diélectriques des solutions

Dans le cas le plus général, où l'on considère qu'il y a dans la solution,de l'eau de structure normale et de l'eau de structure modifiée, les paramètres diélectriques du mélange peuvent être considerés comme résultant des paramètres des trois composants par l'équation :

$$\varepsilon^*_M = v_A \ \varepsilon^*_A + v_B \ \varepsilon^*_B + (1 - v_A - v_B) \ \varepsilon^*_W$$

v_A et v_B sont les fractions de volume du soluté et de l'eau modifiée.

ε^*_A doit être considéré comme la permittivité complexe d'un liquide imaginaire constitué de molécules dissoutes, se comportant toutes comme si elles étaient dans leur environnement aqueux.

ε^*_B est défini de même, pour l'eau modifiée.

v_A est obtenu à partir des valeurs déduites du volume moléculaire partiel du soluté (COHN et EDSALL (1943)) {37} .

ε^*_M et ε^*_W sont les mesures des permittivités de la solution et de l'eau pure.

En introduction de cette deuxième partie, nous avons défini la fréquence de relaxation et nous avons dit alors que l'on pouvait faire correspondre à cette fréquence une "longueur d'onde de relaxation". Certains chercheurs préfèrent utiliser cette dernière variable qui est notamment employée par divers auteurs {33} {35} {37} {38} {48} ..... à propos des solutions aqueuses d'amino-acides. C'est la raison pour laquelle nous l'utiliserons pour exposer leurs résultats.

Ainsi, si le soluté et l'eau modifiée ont chacun une permittivité complexe ε^*_A et ε^*_B variant en fonction de la fréquence, conformément au modèle de Debye présenté en introduction, on peut leur associer respectivement les fréquences de relaxation f_{rA} et f_{rB} , les"longueurs d'onde de relaxation" λ_A et λ_B , les permittivités "statiques" ε_{SA} et ε_{SB} enfin, les permittivités "optiques" $\varepsilon_{\infty A}$ et $\varepsilon_{\infty B}$.

Pour une solution, λ_A , λ_B , ε_{SA} , ε_{SB} , $\varepsilon_{\infty A}$ et $\varepsilon_{\infty B}$ ainsi que le volume fractionnaire v_B sont considérés comme sept inconnus . Ils doivent être satisfaits par les résultats expérimentaux.

Afin de donner une idée de l'ordre de grandeur de ces paramètres, nous reproduirons plus loin, à propos de l'acide ε-amino-caproïque, les résultats de SHEPHERD et GRANT {33} obtenus pour une solution 3 M.

3°) Le moment dipolaire

La valeur du moment dipolaire μ_A du soluté est déduite des permittivités statiques et de haute fréquence par :

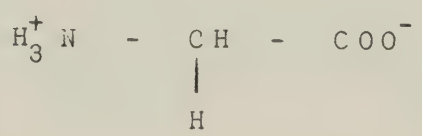
$$\mu_A = 6{,}04 \cdot 10^{-21} \sqrt{\frac{(\varepsilon_{SA} - \varepsilon_{\infty A})\, v_A\, T}{g_A}}$$

où T est la température absolue et v_A le volume moléculaire partiel, à cette température (SHEPHERD , 1967/1968) {34} {35} ; g_A est le facteur de corrélation.

C - QUELQUES RESULTATS OBTENUS

1°) Le glycocolle

L'amino-acide le plus simple est le glycocolle où le groupe R de la formule générale est un atome d'hydrogène (R = H) :



Les premiers travaux sur le glycocolle furent souvent contradictoires. Nous ne rapporterons ici que ceux qui datent des quinze dernières années. GENT en 1954 {30} trouva, à partir de mesures faites à 300 MHz que δ_s = 22,6 par mole à 20° C . Plus récemment, AARON et GRANT (1963) {31} obtinrent 22,3 à la même température. Ils effectuèrent des mesures à quatre fréquences entre 450 et 900 MHz et en fonction de la température. Ils trouvèrent pour valeur de l'enthalpie d'activation ΔH = 4,0 Kcal/mole. Ils interpétèrent ce résultat comme étant dû à la rupture d'une liaison hydrogène entre une molécule de glycocolle et une molécule d'eau. Comme nous l'avons dit dans le cas général des solutions aqueuses d'amino-acides, le glycocolle est un ion dipolaire et peut ainsi former à la fois N - H...O et O - H ... O (liaisons hydrogène avec l'eau). L'équation :

$$\tau = 4\pi a^3 \frac{\eta}{k T}$$

correspond à une ligne droite (en portant τ en fonction de η/T) . Le "rayon moléculaire effectif" trouvé est : 2,7 Å . On ne peut pas attribuer trop d'importance à la valeur de ce rayon moléculaire effectif ; mais

parce qu'il est d'un ordre de grandeur correct, il semble que les molécules de glycocolle s'orientent indépendamment des molécules d'eau (GRANT {48}).

Le moment dipolaire du glycocolle dans l'eau peut être déduit de l'incrément en utilisant la théorie de KIRKWOOD. Les valeurs obtenues récemment sont en bon accord avec les anciennes mesures : 15,7 Debye. La division de cette valeur par la charge électronique donne la distance entre les charges ; on trouve : 3,27 Å . Ce résultat est en accord avec celui obtenu à partir de l'étude de la structure. Ceci confirme le bon usage que l'on peut faire de la méthode et de la théorie de KIRKWOOD, et permet de continuer avec des molécules semblables mais dont la configuration dans l'eau est inconnue.

2°) L'alanine

Pour l'alanine le groupe méthyl prend la place de l'atome d'hydrogène : R = CH_3 et donc :

$$CH_3 - CH(NH_3^+) - COO^-$$

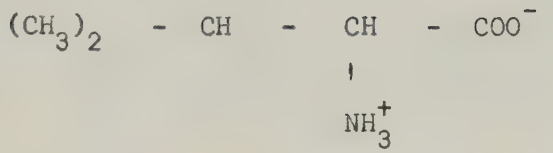
Cette première forme est α-alanine. Mais, l'alanine peut aussi exister sous la forme β-alanine :

$$H_3^+N - CH_2 - CH_2 - COO^-$$

Sous cette forme β , la distance entre l'amine et les groupes carboxyles est plus grande que dans la forme α. Les moments dipolaires sont donc différents. Pour l'α-alanine à 20° C AARON et GRANT {32} ont trouvé δ= 25,5 par mole ; la valeur correspondante pour la β-alanine est 34,6 par mole. D'autre part, la fréquence de relaxation et l'enthalpie d'activation sont les mêmes pour les deux molécules : ces paramètres sont déterminés par des grandeurs moléculaires et des liaisons intermoléculaires plutôt que par des considérations de distribution de charge.

3°) La valine

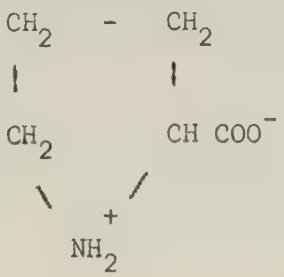
La valine de formule :



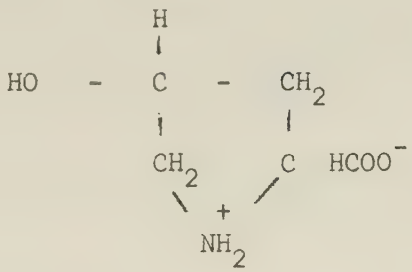
a été étudiée par SHEPHERD (1967) {34}.

4°) La proline et l'hydroxyproline

La formule de la proline est :



et celle de l'hydroxyproline est :



Tous deux peuvent être considérés comme des α-amino-acides. Leur différence se trouve dans l'addition de OH pour l'hydroxyproline.

Ils ont été étudiés par SHEPHERD et GRANT entre 300 et 2000 MHz, et à des températures comprises entre 0 et 50° C. Ces derniers trouvèrent une très grande dispersion dans la région centrale de la bande de fréquence

étudiée avec une chute de la permittivité ε' et une valeur maximale du facteur de perte ε'' beaucoup plus important que pour l'eau pure.

Pour ces solutions l'incrément diélectrique statique tend à décroître quand la concentration croît .SHEPHERD et GRANT {38} donnent le tableau suivant pour les valeurs prévues par la théorie :

	10°C	20°C	30°C	40°C
1 M Proline	19,9	21,6	20,6	21,7
3 M Proline	21,2	20,3	19,7	19,0
6 M Proline	20,6	20,0	19,1	18,5
1 M Hydroxy-proline	21,6	19,2	20,8	21,9

LINDQUIST et SCHMIDT (1938) {40}donnent pour valeur de l'incrément calculé par des mesures en basse fréquence à 30° C : 21,5 pour la proline et 20,2 pour l'hydroxyproline.

Dans le plan complexe, les diagrammes ε des solutions montrent approximativement des parties d'arc de cercle de COLE-COLE correspondant à une distribution de temps de relaxation. Ces observations conduisent précisément leurs auteurs à penser, comme nous le disions au début de ce chapitre, qu'il y a plutôt un nombre limite de constituants hautement polaires ayant une dispersion Debye et un seul temps de relaxation {34} {35}.

Les moments dipolaires de la proline et de l'hydroxyproline à 20° C ont été calculés. On trouve respectivement 20,0 D (± 5 %) et 19,8 D (± 5%).A 40° C , on obtient 17,7 D (± 5 %) et 17,8 D (± 5 %). Cette décroissance de 2,3 Debye est un trait important.

Sur la Figure 83 sont représentées les variations des "longueurs d'ondes de relaxation" λ_A et λ_B en fonction des molarités pour différentes températures.

5°) L'acide ε-amino-caproïque

L'acide ε-amino-caproïque a pour formule :

$$H_2^+ N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO^-$$

Il a aussi été étudié par SHEPHERD et GRANT {33} , entre 70 et

2000 MHz et aux températures de 10, 20, 30 et 40° C ; les résultats pour les concentrations 1, 2 et 3 M montrent, encore, une très grande dispersion. A titre d'exemple pour une solution de 3 M , la permittivité statique est voisine de 280. A la fréquence de 2000 MHz la permittivité (réelle) est voisine de 50.

L'absorption passe par un maximum ($\varepsilon'' \sim 120$) pour une fréquence comprise entre 10^2 et 10^3 MHz. Cette fréquence correspondant au maximum d'absorption croît avec la température.

L'incrément diélectrique statique semble décroître pour des températures ou des concentrations croissantes.

Le moment dipolaire a été trouvé égal à 28,3 Debye (± 5 %). Cette valeur est à comparer à celle de 29,8 Debye déduite par WYMAN et EDSALL (1958) {49} de l'incrément statique moléculaire.

Les variations des "longueurs d'ondes de relaxation" λ_A et λ_B pour cet amino-acide sont présentées figure 82.

A titre d'exemple, et pour donner une idée de l'ordre de grandeur des paramètres : ε_{SA} , ε_{SB} , $\varepsilon_{\infty A}$, $\varepsilon_{\infty B}$, λ_A , λ_B et v_B introduits précédemment, nous reproduisons un tableau de résultats des valeurs obtenues par SHEPHERD et GRANT {33} pour une solution de 3 M d'acide ε-amino-caproïque.

Solution 3 M

Température °C	v_B ±20%	$\varepsilon_{\infty B}$	ε_{SB} ±20%	λ_B ± 20% cm	$\varepsilon_{\infty SA}$ ±10%	ε_{SA} ± 10%	λ_A ±10% cm
10	0,244	3,5	231	73,2	1,5	770	291
20	0,213	4,1	217	40,3	1,5	727	179
30	0,213	3,5	211	33,2	1,5	683	125
40	0,156	3,5	204	31,5	4,0	673	85,1

- 4 - CONSIDERATIONS SUR LES VARIATIONS DES REGIONS DE RELAXATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION. - ENTHALPIE D'ACTIVATION - CONCLUSION.-

Pour des solutions fortement polaires, le temps de relaxation macroscopique est approximativement égal au temps de relaxation intrinsèque (SHEPHERD 1967 , 1968) {34}{35}. Ainsi, les observations macroscopiques seront applicables aux relaxations moléculaires.

Le tracé des courbes Log λ_A et Log λ_B (ou Log f_{rA} et Log f_{rB}) en fonction de 1/T donnent généralement des droites, aux erreurs d'expériences près. Les valeurs de ΔH (variations de l'enthalpie d'activation) déduites de ces courbes montrent que ΔH tend pour les molécules dissoutes, à croître avec la concentration. C'est le cas, par exemple, pour l'acide ε-amino-caproïque, ainsi que pour la proline. Mais, l'enthalpie d'activation de l'eau "modifiée" tend à décroître.

Pour certaines solutions, il se produit une brusque variation de pente des courbes représentatives de Log λ_A (ou Log f_{rA}) = f (ΔH) entre 20 et 40° C (domaine de température où l'eau"modifiée" tend vers 0).

Les mesures de l'enthalpie d'activation de l'eau dissoute et de l'eau "modifiée" ont généralement un ordre de grandeur comparable à celles obtenues pour d'autres relaxations diélectriques analogues.

Nous avons représenté Figure 82 les variations de λ_A et λ_B pour l'acide ε-amino-caproïque, en fonction de la molarité, pour des températures de 10 , 20 , 30 et 40° C. Les courbes correspondantes aux mêmes températures, sont représentées,pour la proline,Figure 83 . Ces résultats ont été publiés par SHEPHERD et GRANT {33} , {38} . La proline étant plus soluble que l'acide-ε-amino-caproïque, les observations ont pu être étendues aux concentrations 6 M.

Ces courbes montrent que lorsque la concentration augmente (c'est-à-dire , lorsque les molécules fortement polaires du soluté se rapprochent) un déplacement des régions de relaxation s'opère vers les grandes longueurs d'onde (ou vers les basses fréquences). Ce déplacement est plus important pour les bassestempératures (10° C) , et augmente d'autant plus vite que la concentration est grande.

Les interprétations sont très difficiles. Il faut en effet considérer toutes les influences affectant le mouvement des molécules : le mouvement Brownien, le champ appliqué, les effets de liaisons, etc .... .

Nous allons donner , ici, les interprétations rapportées par SHEPHERD et GRANT {33} {38} et nous renvoyons à ces articles pour la bibliographie.

En plus des influences citées ci-dessus, il y aurait un effet de couplage entre les molécules à longue chaine et cet effet serait du type résonnant : ainsi, certains dipôles seraient beaucoup plus affectés par les champs locaux des dipôles voisins de même type que par d'autres espèces.de dipôles, même plus proches.

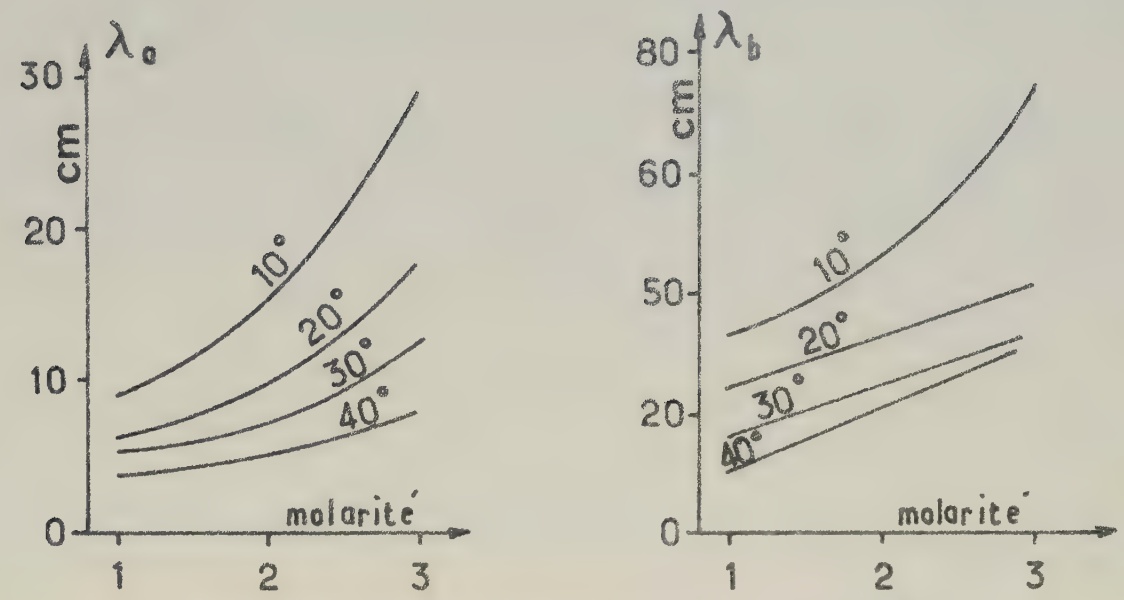
En acceptant cette dernière hypothèse, certains aspects des variations de λ_A deviendraient explicables. Le couplage plus fort entre les dipôles des molécules dissoutes, aux concentrations les plus élevées, pourrait être considéré comme une résistance supplémentaire aux frottements internes dans le mouvement des molécules et augmenterait ainsi leur temps de relaxation (en admettant la théorie du frottement de DEBYE). Comme on peut le voir, Figure 83 , le taux d'augmentation de λ_A est plus grand aux concentrations les plus fortes ; le champ d'interaction mutuelle croît rapidement quand la distance entre dipôles diminue.

Enfin, les taux d'augmentation de λ_A d'une solution d'acide ε-amino-caproïque, plus importants que ceux correspondant aux solutions de proline pourraient s'interpréter par le fait que le moment dipolaire de la molécule d'acide ε-amino-caproïque (28 D) est plus grand que celui de la molécule de proline (26 D) , entraînant ainsi des valeurs plus importantes des champs interagissants.

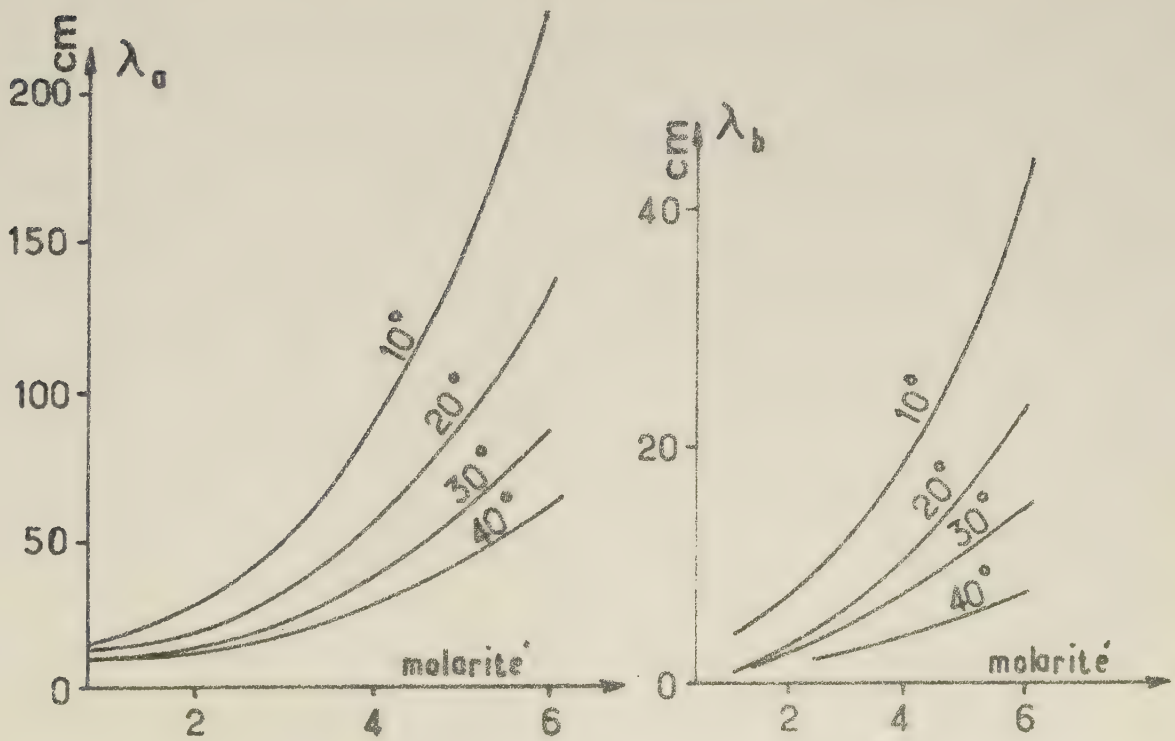
Si deux molécules d'amino-acide avaient des poids moléculaires très voisins, celle qui aurait le moment dipolaire le plus grand aurait une longueur d'onde de relaxation plus grande. C'est ce qui est vérifié à 20° C pour des solutions de 1 M : d'hydroxyproline (poids moléculaire : 131,14 et $\mu_A \simeq 16{,}4$ D) avec $\lambda_A = 16{,}4$ cm et d'acide ε-amino-caproïque (poids moléculaire : 131,18 ; $\mu_A \simeq 28{,}3$ D) avec $\lambda_A = 63{,}1$ cm .

Si d'autres facteurs tels que la dimension et la forme de la molécule, les liaisons peuvent avoir un effet considérable, un fait demeurerait : à un moment dipolaire plus grand correspondrait une plus grande longueur d'onde λ_A (ou une plus faible fréquence f_{rA}) par intensification du couplage entre molécules dissoutes.

Une explication semblbable pourrait être appliquée à des liquides polaires purs, tels que l'eau, qui, avec une bonne approximation, ont une dispersion du type DEBYE, avec un seul temps de relaxation en dépit d'une forte association par liaison hydrogène. Le fait que les molécules d'eau aient un moment dipolaire plus faible serait compensé par une distance



Solutions de ε_aminocaproique. Fig:82



Solutions de proline. Fig: 83

intermoléculaire plus faible.

Dans les solutions, à côté des interactions mutuelles entre unités mouvantes de même espèce, il pourrait y avoir d'autres interactions entre unités polaires voisines de types différents ; par exemple, une unité d'eau "modifiée" avec une molécule dissoute. Le fort champ local de la molécule dissoute devrait augmenter la longueur d'onde de relaxation λ_B de l'unité d'eau "modifiée" ; ce que confirment en majorité les résultats.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE XVI

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE PERMITTIVITES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE GLYCOCOLLE, DE PROLINE , DE PHENYLALANINE ET D'HISTIDINE , EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

XVI - 1 - ORIGINE , FORMULE ET PROPRIETES GENERALES DES AMINO-ACIDES ETUDIES. -

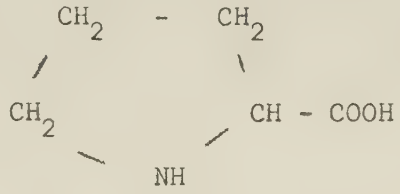
Le glycocolle : $NH_2 - CH_2 - COOH$

Le glycocolle utilisé est un produit pur "Prolabo" (poids moléculaire : 75,07 , densité en grammes par molécule : 1,601 ; point de fusion 233° C ; solubilité dans l'eau : 25,3 grammes pour 100 ml à 25° C et 57,5 grammes à 75° C.

Le glycocolle est le premier dans la série des amino-acides.

La proline : $NH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - COOH$ (chaîne fermée)

La proline utilisée a été fournie par les Laboratoires B.D.H. POOLE (Angleterre). La proline a été choisie pour sa grande solubilité dans l'eau ; poids moléculaire : 115,13 ; point de fusion : 220° C.

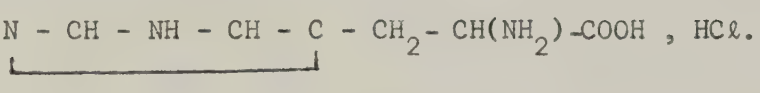


La phénylalanine : $C_6H_5 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

La phénylalanine est le plus simple des amino-acides cycliques. La L - β - Phénylalanine est toujours fournie par les Laboratoires B.D.H. ;

poids moléculaire : 165,19 ; peu soluble dans l'eau : 2,83 grammes dans 100 ml d'eau à 16° C.

La D-L-Histidine (monochlorhydrate) :



Elle a été fournie par les Laboratoires B.D.H. ;

poids moléculaire : 191,62 ; soluble dans l'eau.

Pour simplifier l'écriture, nous désignerons ces trois produits par proline, phénylalanine et histidine.

VI - 2 - ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION. -

Il nous a paru intéressant d'étudier d'abord la permittivité des amino-acides en solution aqueuse, en fonction de la concentration, à température ambiante.

Le glycocolle :

Les résultats obtenus à 20° C, pour le glycocolle, sont présentés Figure 84 . ε' décroît quasi linéairement de $\varepsilon' = 64$ (eau) à $\varepsilon' = 50,3$, lorsque la concentration varie de 0 à 2, 7 moles par litre, tandis que ε'' croît de 32 à 43. La pente de la courbe représentant ces variations de ε'' diminue légèrement, lorsque la concentration augmente.

La proline :

Sur la Figure 85, sont représentés les résultats obtenus à 27° C pour la proline ; ε' décroît de $\varepsilon' = 64$ (eau) à $\varepsilon' = 17,5$ pour une concentration de 13,04 moles par litre. La courbe représentative passe par un point d'inflexion pour une concentration voisine de 2 moles par litre. Pour cette même concentration , ε'' passe par une valeur maximale avant de décroître pour les concentrations superieures jusqu'à la valeur 16,5 pour la concentration de 13,04 moles/litre.

L'histidine :

A 21° C, la permittivité réelle ε' décroît de 63 (eau) à 47 pour une concentration de 1,03 M . ε'' croît de 31 à 34,2 pour cette même concentration. Il semble que le maximum d'absorption a été atteint (Figure 86).

VI - 3 - ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIVERSES CONCENTRATIONS. -

A - Le glycocolle :

J'ai étudié le glycocolle en fonction de la température pour quatre concentrations différentes : 0,93 M ; 2 M ; 3,3 M et 5,3 M. La solution 5,3 M ne peut pas être à la température ambiante. Grâce à notre dispositif de circulation qui provoque le brassage permanent du mélange étudié, nous avons effectué cependant des mesures , mais nous étions jusqu'à la température de 40° C en présence d'une solution saturée de glycocolle dans laquelle étaient dispersés de petits cristaux. Ces derniers ont complètement disparu à 50° C.

Les résultats sont présentés sur les Figures 87 - 88 - 89 et 90. (Des mesures de ph. effectuées parallèlement sur ces solutions sont portées sur le même graphique dans chaque cas).

Pour la solution de 0,93 M , nous obtenons encore un maximum pour ε' mais, vers 65° C - 70° C , ε'' décroît presque linéairement de 32 à 19, lorsque la température croît de 30° C à 90° C.

Pour les solutions de concentration supérieure, la courbe ne passe plus par un maximum dans le domaine de température étudié (20° C - 90° C) mais croît régulièrement (presque linéairement). Il semble, dans chaque cas, qu'il y ait vers 70° C un net changement de pente surtout très visible pour la solution de 3,3 M. Dans le cas de la solution 5,3 M. nous aurions peut-être une augmentation de la pente autour de 65° C , mais les incertitudes de mesure ne permettront pas de l'affirmer ; la variation paraît linéaire pour toute l'échelle.

La courbe des variations de ε'' , pour la concentration 0,93 M

est, comme dans le cas de l'eau pure, régulièrement décroissante. Cependant, les valeurs sont déjà plus importantes que celles de l'eau, surtout pour les températures élevées. Dans le cas des solutions 2 M et 3 M , si la décroissance en fonction de la température subsiste, avec cependant une pente beaucoup moins importante, les valeurs de ε'' deviennent considérablement plus importantes que dans le cas de l'eau pure. La solution, de concentration 5,3 M , présente un maximum pour ε'' aux environs de 65° C et ce maximum est de 46 .

Mesures de pH :

Pour chaque solution, parallèlement aux mesures de permittivité, nous avons mesuré le pH en fonction de la température (pHmètre Philips à affichage numérique). Quelles que soient les concentrations, à la précision des mesures, le pH décroît de 6,3 à 20° C jusqu'à la valeur de 5,5 à 80° C . Cette decroissance est presque linéaire (une légère concavité dirigée vers les pH croissants existe cependant , dans tous les cas).

Traduction des résultats (ε' et ε'') obtenus sur les solutions aqueuses de glycocolle, dans le diagramme d'Argand avec paramétrage en température (Figure 91) :

Afin d'examiner directement le comportement des solutions aqueuses de glycocolle, j'ai porté dans le plan complexe des ε' et ε'' (diagramme d'Argand) les divers couples de valeurs correspondant aux différentes températures.

On obtient pour chacune des concentrations (0,93 M , 2 M , 3,3 M , 5,3 M) des portions d'arc de cercle . A titre de comparaison sur ce même graphique, j'ai aussi fait figurer l'arc correspondant à l'eau pure (c'est encore un arc de cercle dans le domaine de température considéré).

Contrairement aux résultats habituellement obtenus sur ces diagrammes avec un paramétrage en fréquence et non en température, le centre des arcs de cercle de certaines solutions est situé comme pour l'eau au-dessus de l'axe des ε' . Il semble d'autre part, que ces centres se répartissent eux-mêmes sur un arc de cercle centré en C (Figure 91).

L'observation de ce diagramme semble montrer qu'il doit exister une concentration comprise entre 3,3 M/litre d'eau et 5,3 M/litre d'eau pour laquelle le centre de l'arc de cercle se trouve sur l'axe des ε' .

B - la proline :

L'étude de la proline a été effectuée à deux concentrations : 0,965 M et 2,17 M. (Figures92 et 93). Ces courbes sont analogues à celles du glycocolle. Pour des solutions de molarité voisines (0,93 M pour le glycocolle, et 0,965 M pour la proline d'une part, et de 2 M et 2,17 M d'autre part), les courbes ont même allure. Les courbes ε'' se superposent presque. Toutefois, les courbes ε' subissent une translation de l'ordre de 12 pour passer de la courbe $\varepsilon' = f(t)$ de la solution de proline 2,17 M à la courbe de la solution du glycocolle : 2 M . Cette translation n'est que de 5 environ pour les solutions de 0,965 M et 0,93 M de proline et de glycocolle respectivement.

C - La phénylalanine :

La phénylalanine est beaucoup moins soluble que le glycocolle et la proline. Nous avons cependant effectué des études sur trois solutions de molarités différentes : 0,06 M ; 0,12 M , 0,16 M (La solubilité à température de 16° C n'est que de 2,83 gr /100ml . Les résultats sont présentés Figures 94 - 95 et 96. Les écarts entre ces courbes et celles obtenues pour l'eau pure sont faibles. Ceci est évidemment dû aux faibles molarités (voir les courbes relatives à l'eau , Figure 72).

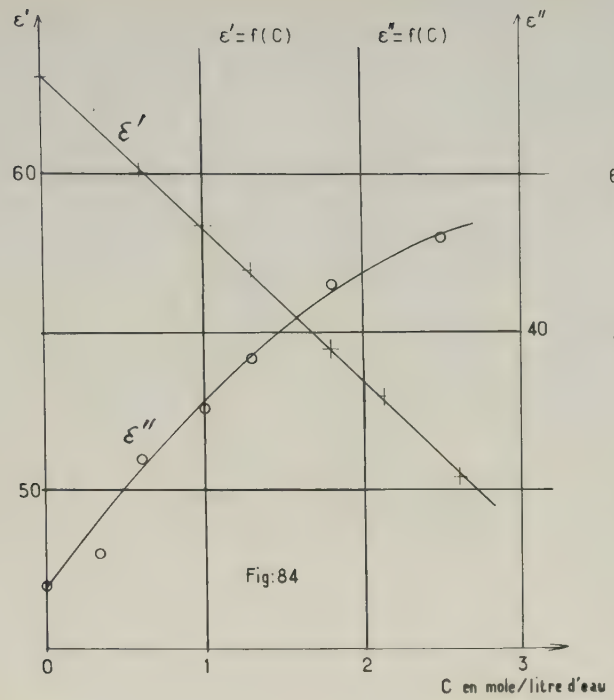
D - L'histidine :

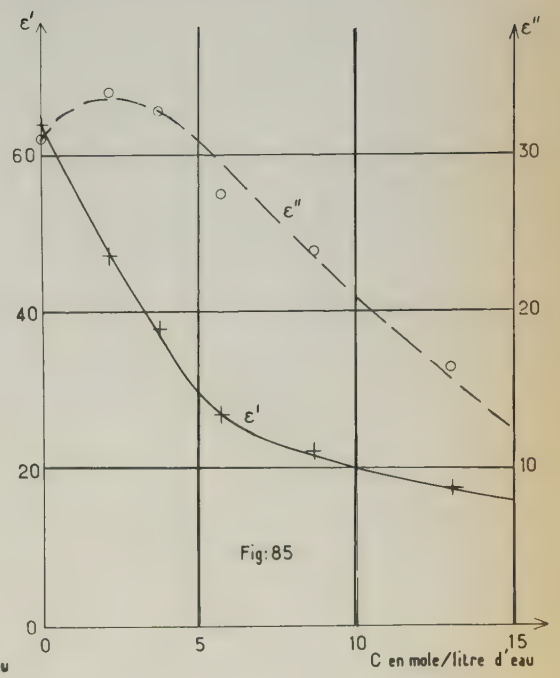
L'histidine monochlorhydrate a été étudiée à trois concentrations: 0,27 M ; 0,58 M et 1,3 M (Figures 97 - 98 et 99). Les courbes de pH en fonction de la température sont aussi tracées sur ces mêmes graphiques.

Même pour une concentration relativement faible, 0,27 M , si la courbe de variation de ε' n'est pas très différente de celle de l'eau pure, nous constatons une nette augmentation de ε'' , surtout pour les plus fortes températures. Pour les concentrations plus élevées, on constate une allure toujours un peu semblable pour la courbe ε' , mais à un niveau inférieur, tandis que ε'' prend des valeurs très importantes aux hautes températures. A la concentration de 1,3 M , la courbe ε'' devient même croissante avec les températures croissantes.

Ces phénomènes vont être mis beaucoup plus en évidence par l'étude des incréments diélectriques, que nous présentons au chapitre suivant.

-:-:-:-:-:-





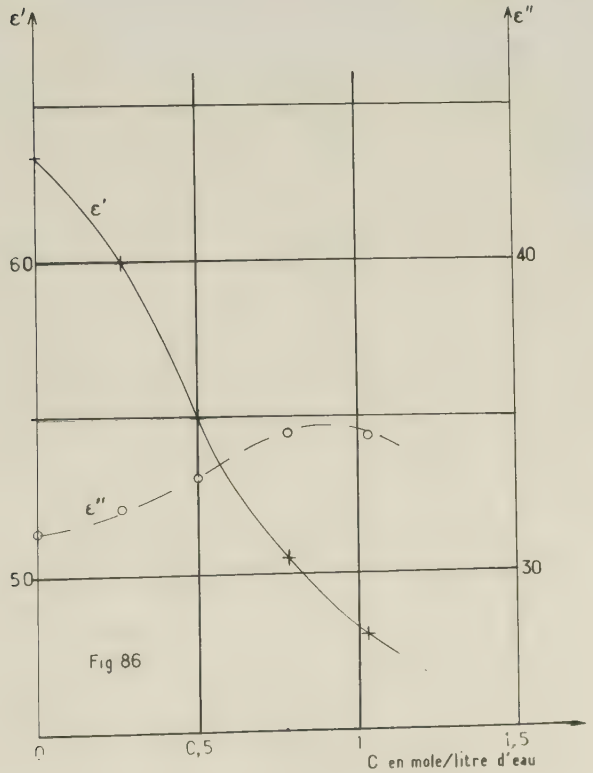
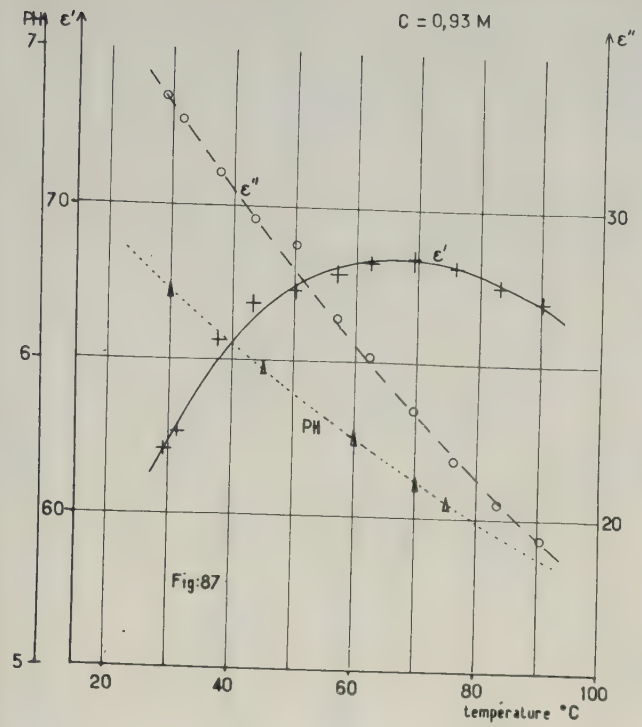


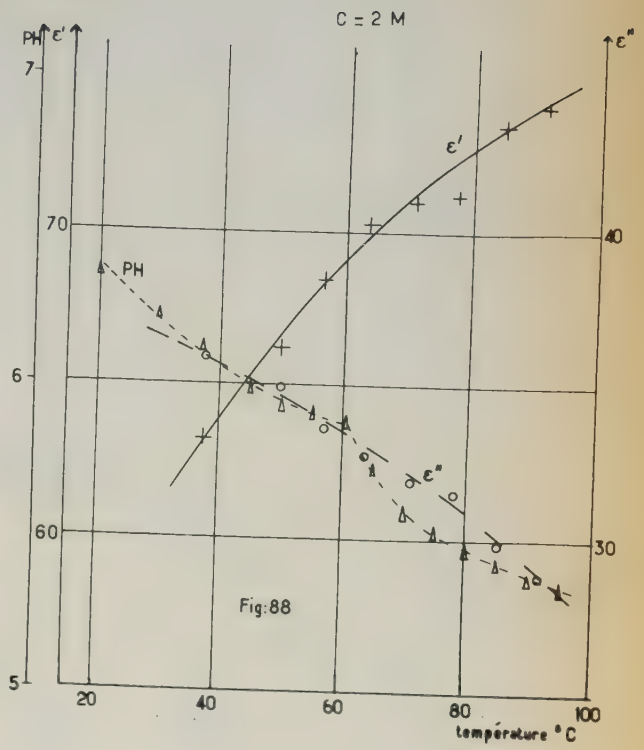
Fig:84 _ Solutions aqueuses de glycocolle à 20°5

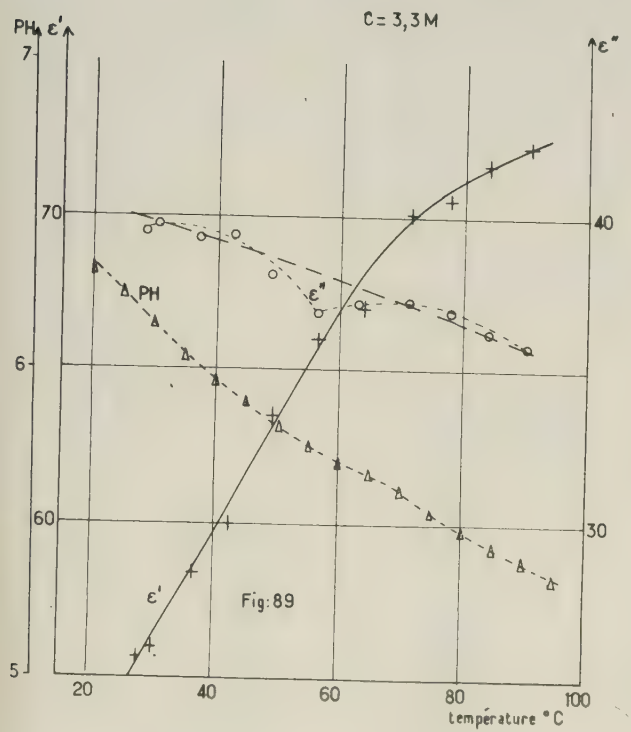
Fig:85_ Solutions aqueuses de proline à 22°

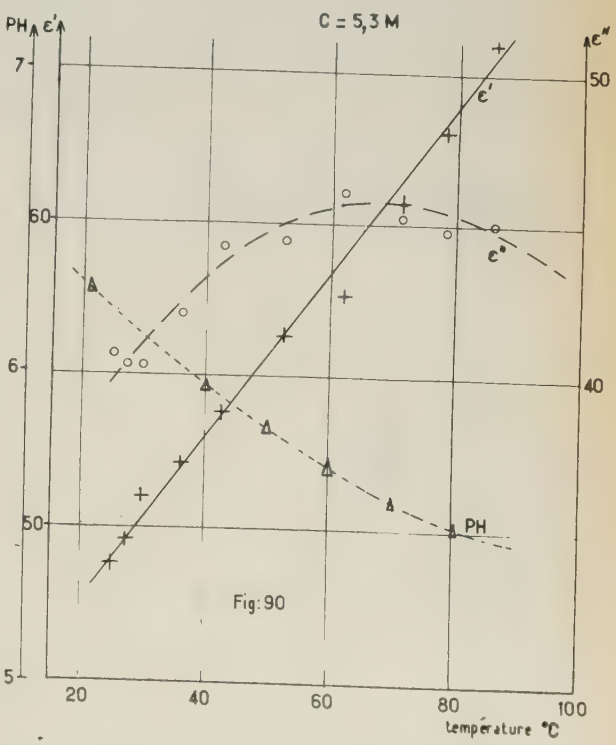
Fig:86_ Solutions aqueuses d'histidine à 21°

Solutions aqueuses de glycocolle









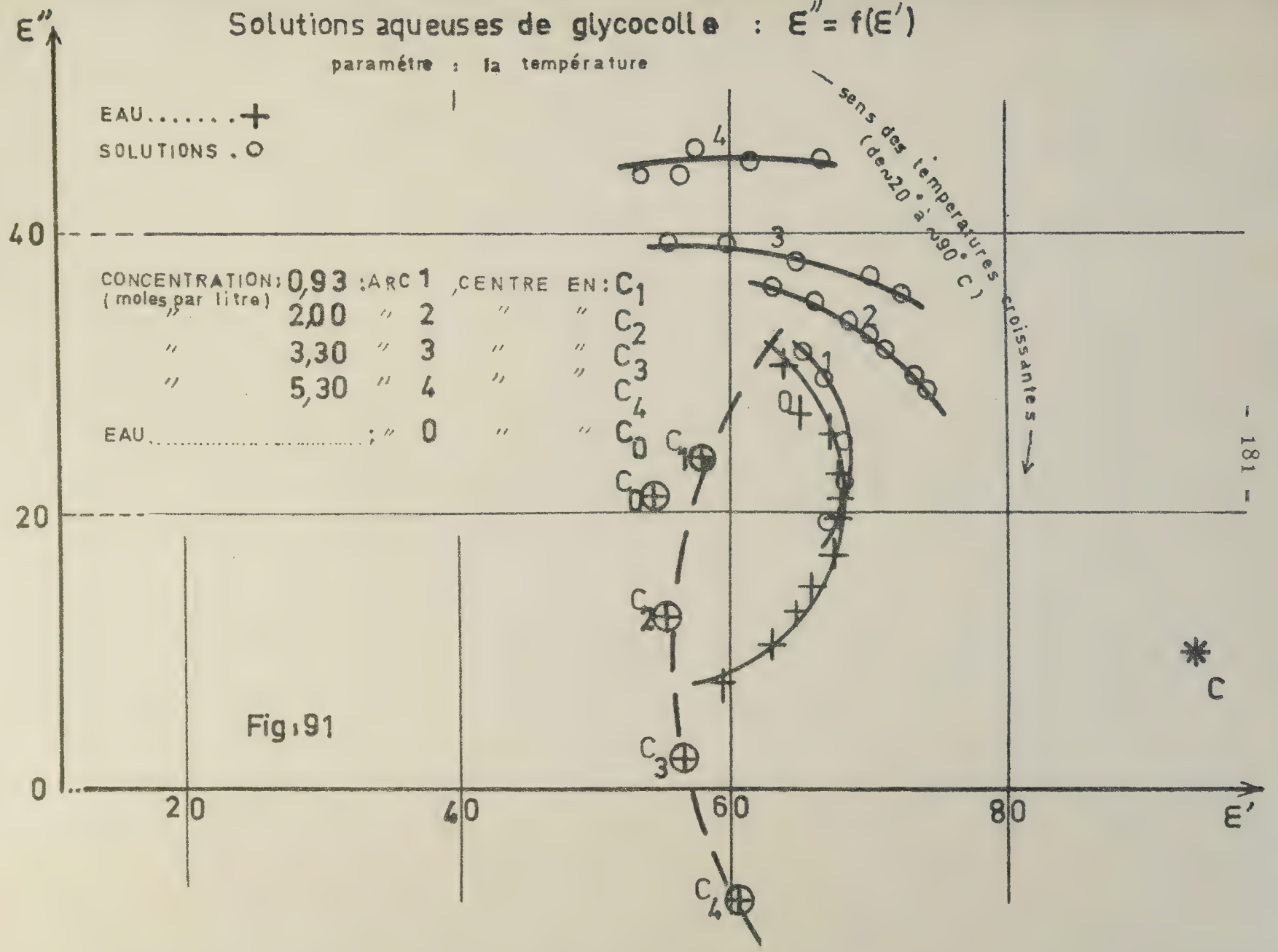

Solutions aqueuses de glycocolle : ε'' = f(ε')
paramétre : la température
EAU.....+
SOLUTIONS . O
CONCENTRATION: 0,93 : ARC 1 , CENTRE EN: C1
(moles par litre) " 2,00 " 2 " " C2
" 3,30 " 3 " " C3
" 5,30 " 4 " " C4
EAU.....: " 0 " " C0
— sens des températures croissantes (de ~20° à ~90° C)
ε''
ε'
40
20
0
20
40
60
80
C
C0
C1
C2
C3
C4
1
2
3
4

Fig. 91

Solutions aqueuses de proline

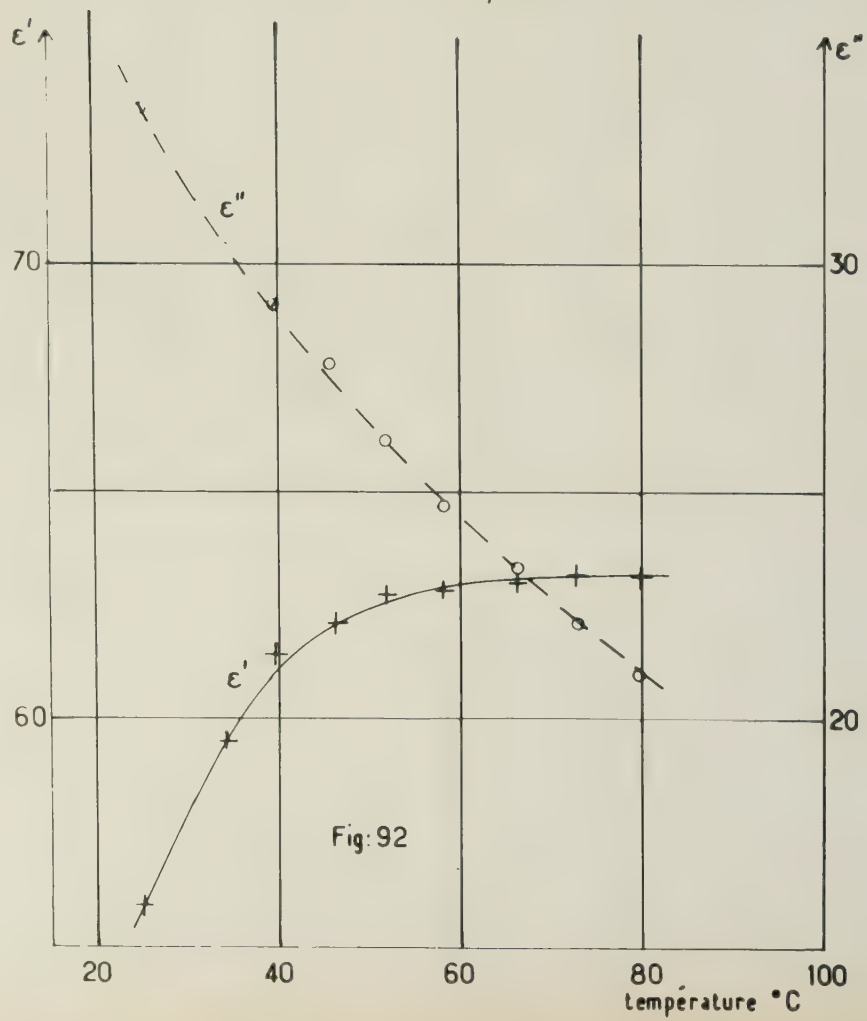


Fig: 92

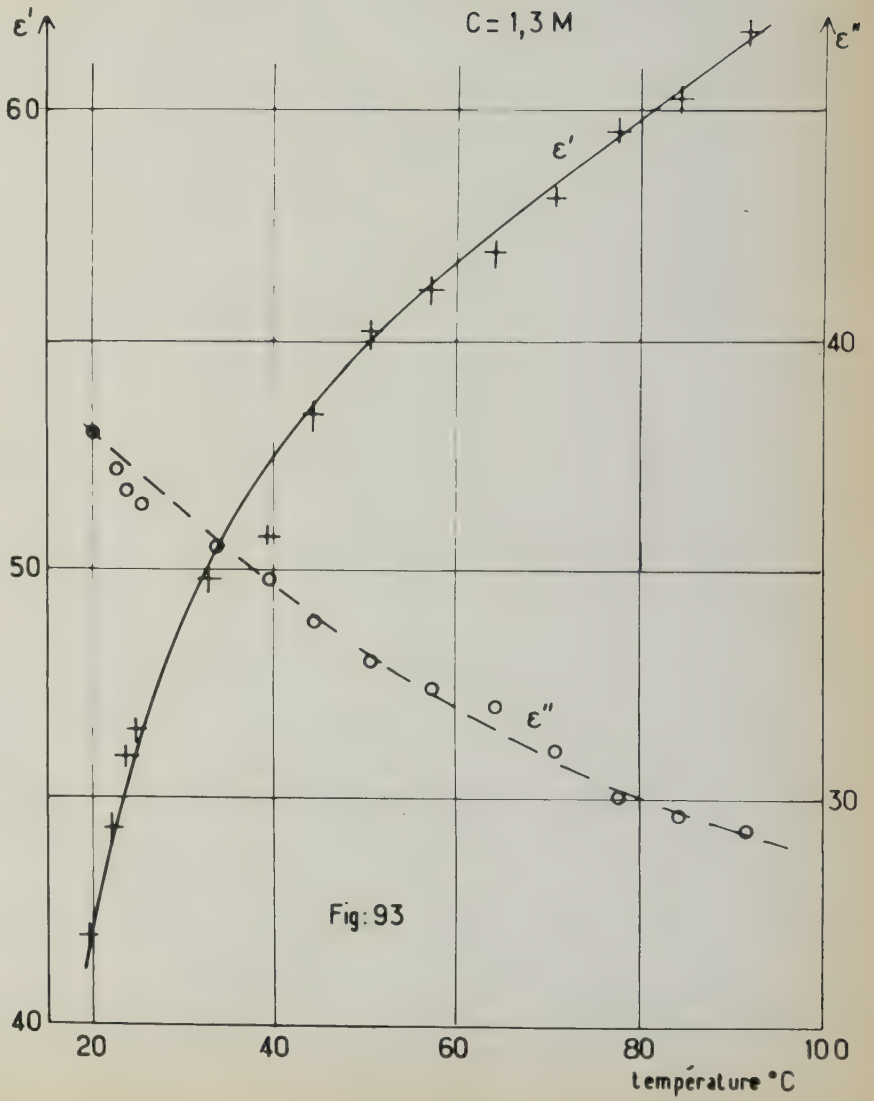


Fig: 93

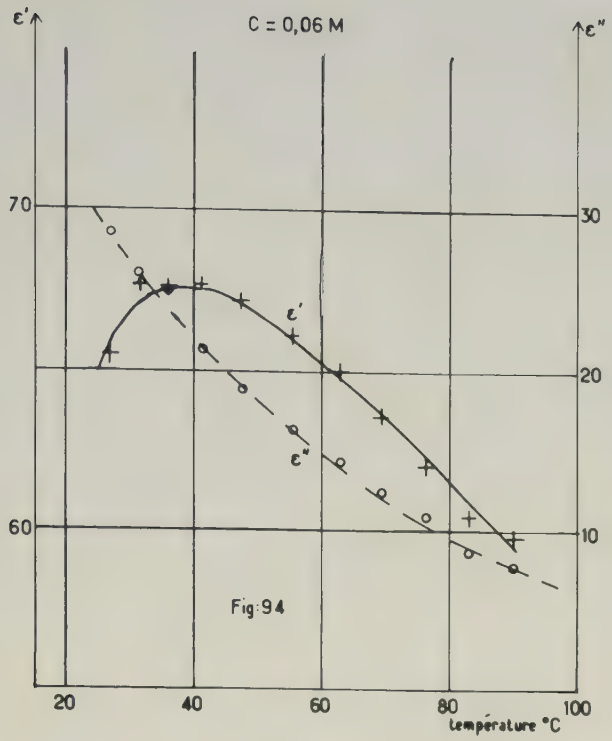


Fig:94

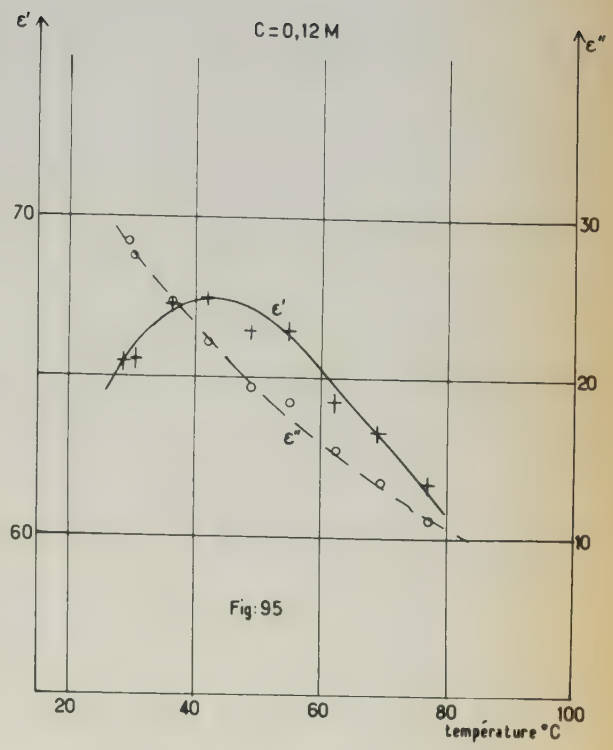


Fig:95

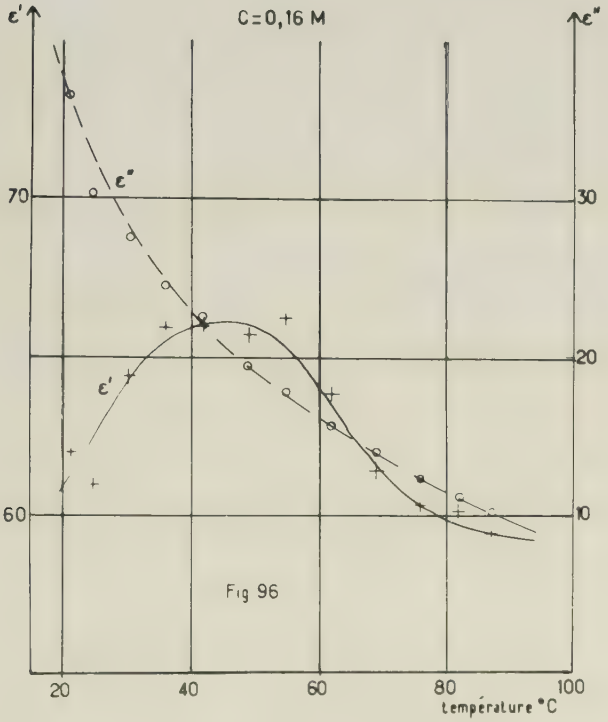


Fig 96

Solutions aqueuses de phénylalanine

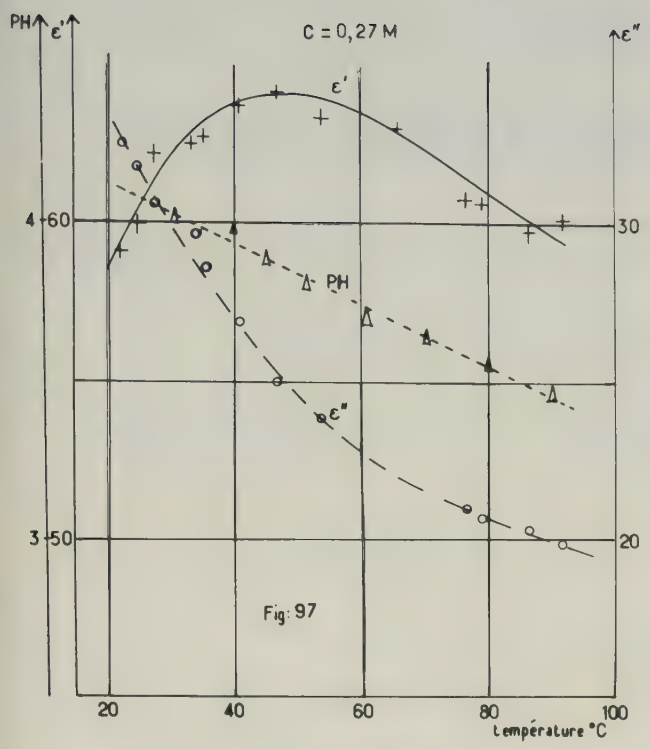


Fig: 97

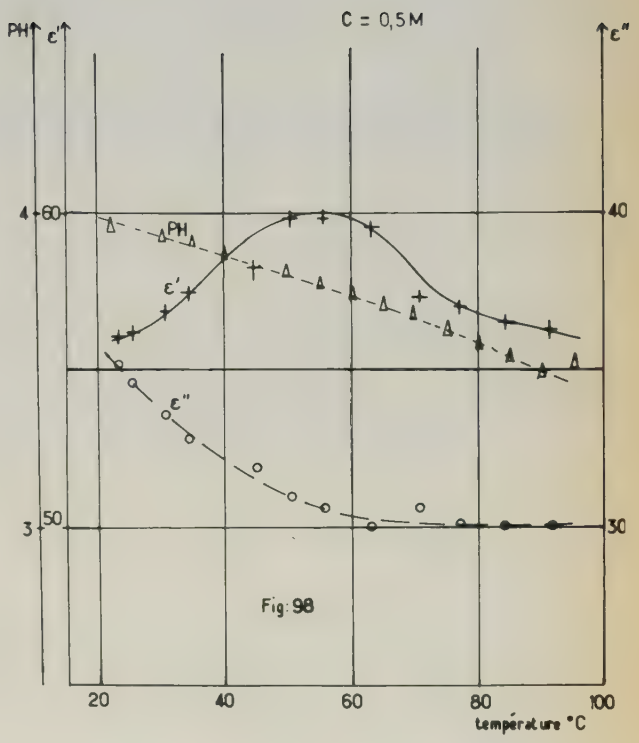


Fig: 98

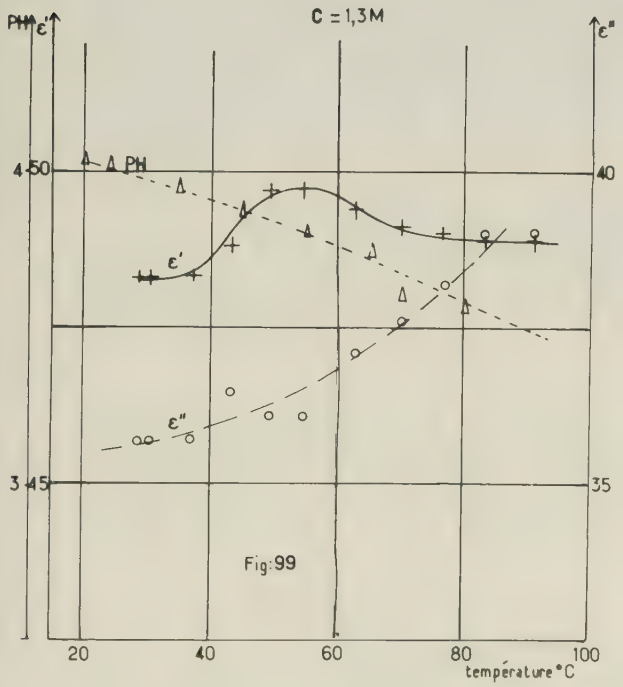


Fig: 99

Solutions aqueuses d'histidine

CHAPITRE XVII

ETUDE DES INCREMENTS DIELECTRIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

I - 1 - ETUDE DES ECARTS $\delta\varepsilon'$ ET $\delta\varepsilon''$. -

Considérons les variations en fonction de la température de $\delta\varepsilon' = \varepsilon'_{solution} - \varepsilon'_{eau}$ et $\delta\varepsilon'' = \varepsilon''_{solution} - \varepsilon''_{eau}$ pour les divers amino-acides étudiés. Les courbes sont déduites de la courbe de l'eau présentée Figure 72 et des courbes présentées au chapitre précédent.

Le glycocolle :

Les résultats sont présentés Figure 100 et Figure 101 . Les courbes $\delta\varepsilon' = f(t)$ sont des droites pour les concentrations 2M et 3,3 M. La courbe correspondant à la solution 0,93 M (comme nous l'avons tracée sur le graphique, en restant le plus près possible des points expérimentaux) semble présenter une cassure aux environs de 60°C. Mais, compte tenu de l'incertitude qui est en moyenne comprise entre ± 0,5 et 1 pour les mesures de ε', une droite peut cependant encore être admise. La courbe 5,3 M n'est à considérer qu'à partir de $\sim$ 50° C(en dessous de cette température, la solution est saturée avec de petits cristaux de glycocolle en suspension).

Les courbes de variations de $\delta\varepsilon''$ présentent une montée rapide pour les températures croissantes jusqu'aux environs de 60°C. Au-dessus, elles amorcent un palier (particulièrement marqué pour la solution de concentration 0,93 M).

On peut retrouver à 70° C des valeurs expérimentales inférieures aux tracés obtenus par interpolation à partir des points figuratifs des températures inférieures et supérieures. Ces écarts sont dans les limites de l'incertitude mais leur répétition est à noter sans oublier cependant qu'il peut y avoir une erreur sur les mesures de l'eau.

La proline :

Sur les Figures 102 et 103 , nous constatons des résultats analogues aux précédents. Les courbes $\delta\varepsilon' = f(t)$ sont des droites avec une très bonne précision pour les deux concentrations 0,965 M et 2,17 M.Les courbes $\delta\varepsilon''= f(t)$ présentent encore une croissance assez rapide de 20 à 60°C

presque linéaire, puis une amorce de palier au delà , cependant le point à 70° C est légèrement en-dessous du tracé).

Enfin, si l'on compare la courbe $\delta\varepsilon' = f(t)$ du glycocolle (2 M), à la courbe de la proline correspondante (2,17 M), on constate un bon parallélisme ; il en est de même entre la courbe 0,93 M (moyenne) du glycocolle, avec celle de 0,965 M de la proline.

Les courbes $\delta\varepsilon'' = f(t)$ de la proline et du glycocolle correspondant à des molarités voisines sont presque superposables.

La phénylalanine :

La solubilité de la phénylalanine étant beaucoup plus faible que celle des deux précédents amino-acides, nous n'avons pas obtenu des résultats aussi nets et nous avons seulement porté les points expérimentaux Figures 104 et 105. Nous constatons, en moyenne pour $\delta\varepsilon'$ une augmentation de 60°C et le point à 70°C semble encore se différencier. Pour $\delta\varepsilon''$, nous constatons aussi une augmentation légère jusqu'aux environs de 70°C.

Ces résultats qui émergent à peine de l'incertitude sont néanmoins intéressants car ils reflètent ceux déjà obtenus pour le glycocolle et la proline.

L'histidine :

Les courbes de variations de $\delta\varepsilon'$ et $\delta\varepsilon''$ des solutions aqueuses d'histidine monochlorhydrate sont présentées Figures 106 et 107 . Ces courbes croissent quasi-linéairement avec encore à 70° C un point particulier. Il en est de même pour les courbes $\delta\varepsilon''$. Mais les amplitudes de variations sont beaucoup plus importantes, pour une même molarité, en comparaison aux cas des autres amino-acides. Une amorce de palier apparaît vers 80° C avec toujours un point particulier à 70° C.

II - 2 - ETUDE DES INCREMENTS DIELECTRIQUES δ' ET δ'' . -

A partir des valeurs de $\delta\varepsilon'$ et $\delta\varepsilon''$ il est facile de déduire les incréments diélectriques en divisant $\delta\varepsilon'$ et $\delta\varepsilon''$ par la concentration C . C'est ce que nous avons fait pour chacune des courbes de résultats de solutions étudiées. Dans le cas du glycocolle nous obtenons pour δ' un réseau de droites passant presque par un même point de coordonnées

$\delta' = -3$ et $t = 30°$ C ; les pentes des droites croissent en raison inverse des concentrations. Pour la concentration 0,93 M , une variation de pente apparaît vers 60° C , mais elle émerge à peine de l'incertitude des mesures. Le réseau des courbes δ'' en fonction de la température est semblable à celui de $\delta\varepsilon''$, mais les amplitudes sont, ici, comme les pentes des droites δ' , en raison inverse des concentrations. Un palier s'amorce toujours vers 60° C , avec un point particulier vers 70° C.

Pour les deux solutions de proline, nous obtenons deux droites pour $\delta' = f(t)$ (Figure 110) sur toute la gamme thermique étudiée. De 20° C à 80° C , δ' pour la solution 0,965 M varie de - 11 à + 2,5 ; la solution de concentration 2,17 M varie de - 16 à -0,5 . Il y a toujours l'amorce d'un palier vers 70° C pour les courbes δ'' (Figure 111) .
Si , ici, les pentes des droites δ' sont sensiblement les mêmes, il en est de même pour les courbes δ'' , dans leur partie linéaire. L'amplitude de ces courbes pour des concentrations voisines de ces solutions est plus importante ..

Dans le cas de la phénylalanine (Figures 112 et 113) nous n'avons pas, bien entendu, de résultats très nets. Si on considère la solution de concentration 0,16 M qui donne des valeurs expérimentales émergeant le plus de l'incertitude, nous discernons une croissance de δ' et de δ'' en fonction de la température croissante jusqu'à 60° C . Ceci n'est cependant pas le cas apparemment pour les valeurs de δ' et des solutions les plus faibles de 0,06 M et 0,12 M , mais on ne peut pas retenir ces résultats comme valables.

Enfin, l'histidine présente des courbes (Figure 114) ayant à peu près la même allure que celles obtenues pour le glycocolle avec, par contre, un point particulier vers 70° C , surtout, semble-t-il, pour la solution de concentration 0,58 M .

Pour les courbes δ'' (Figure 115) l'amplitude de variation est toujours en raison inverse des concentrations, ainsi que leur pente.

-:-:-:-:-:-:-:-

Solutions aqueuses de glycocolle

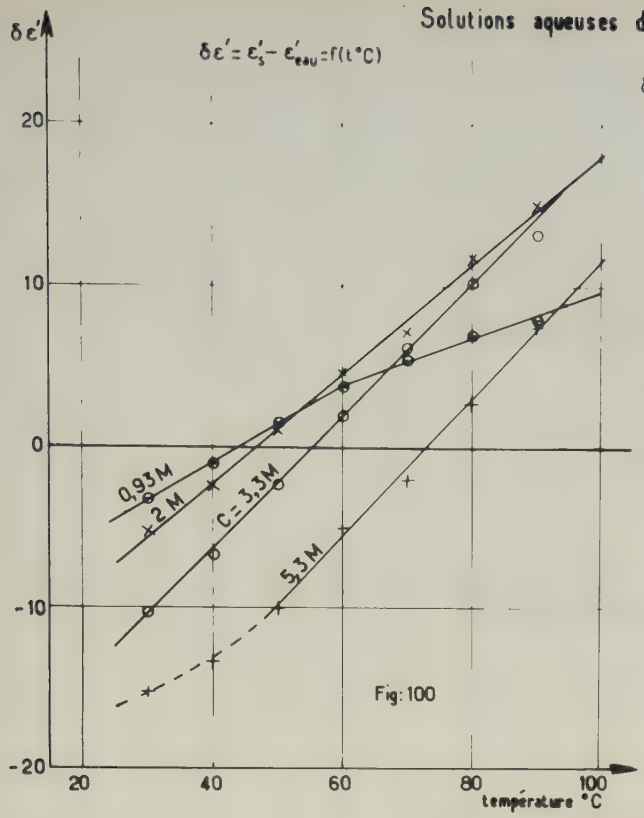


Fig: 100

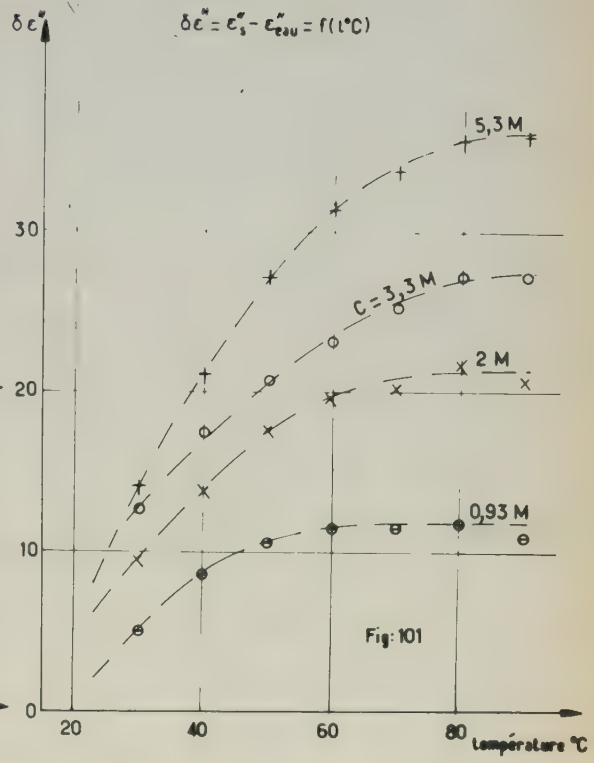


Fig: 101

Solutions aqueuses de proline

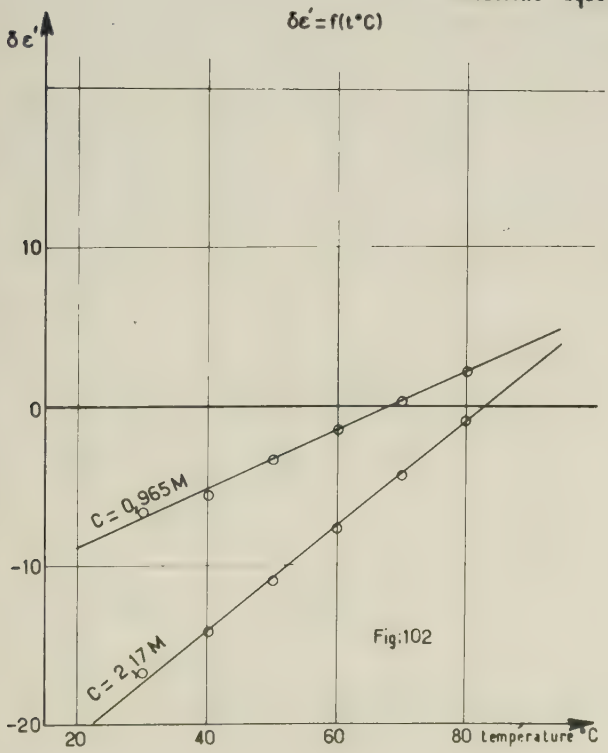


Fig: 102

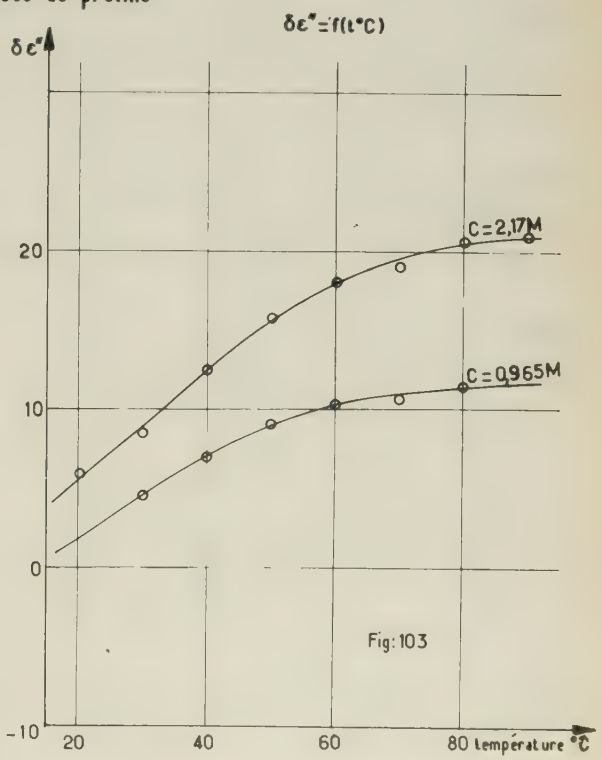


Fig: 103

Solutions aqueuses de phénylalanine

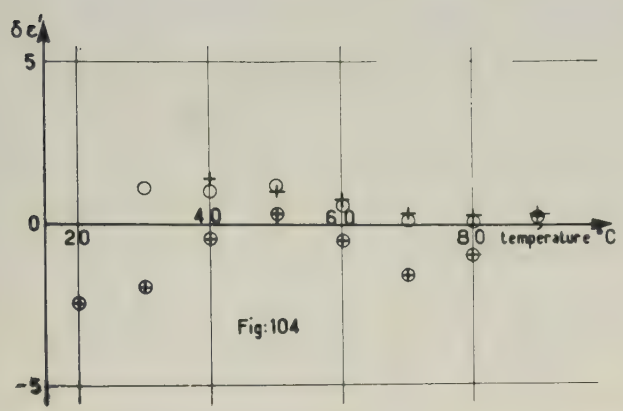


Fig:104

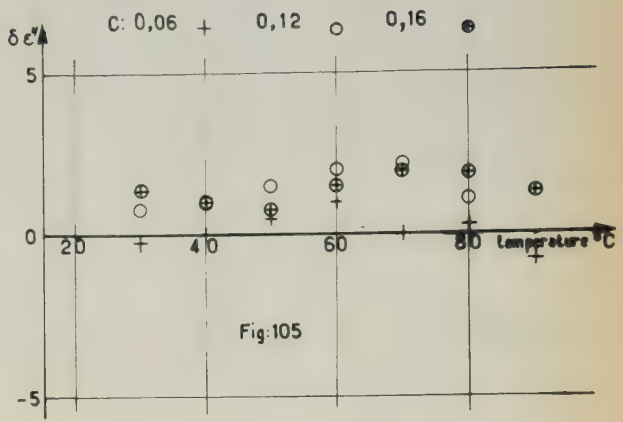


Fig:105

Solutions aqueuses d'histidine

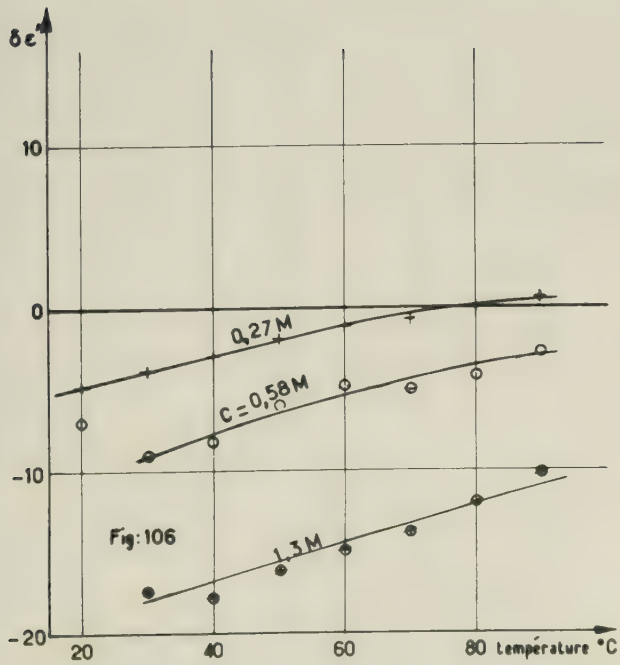


Fig:106

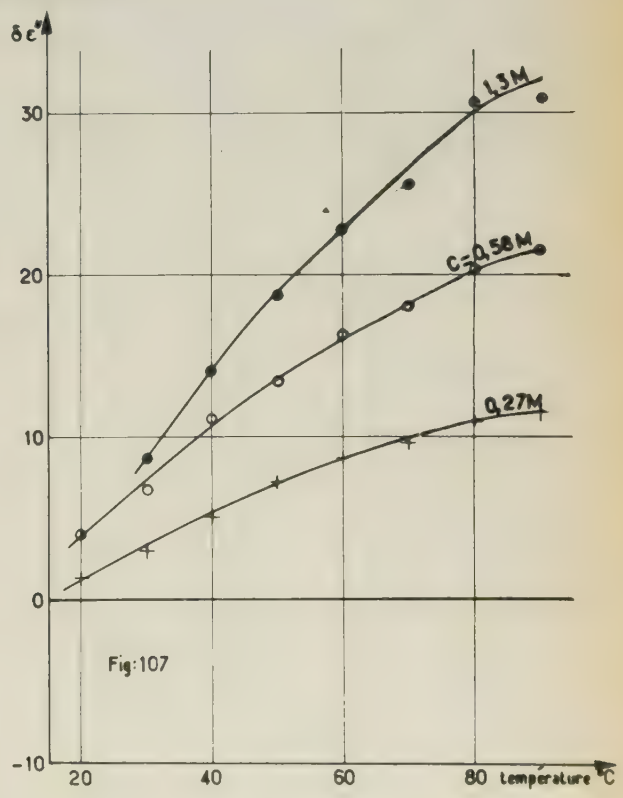


Fig:107

Solutions aqueuses de glycocolle

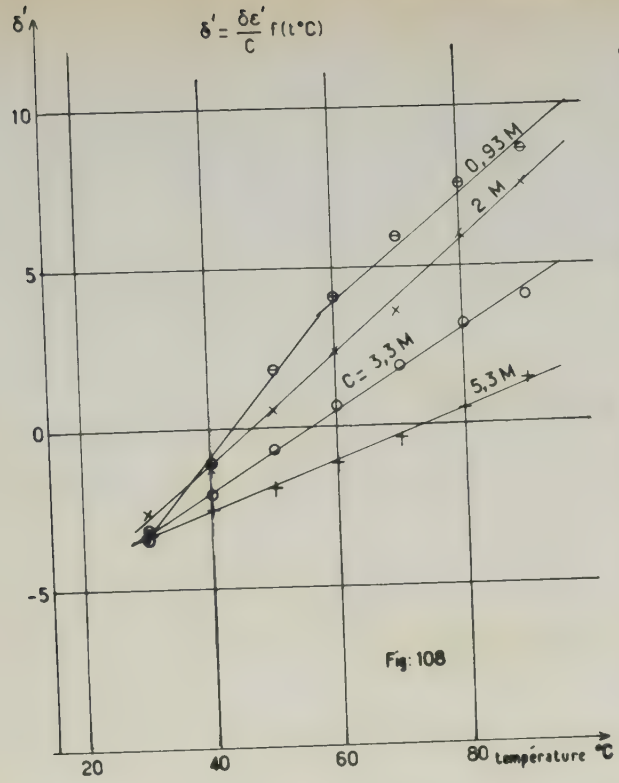


Fig: 108

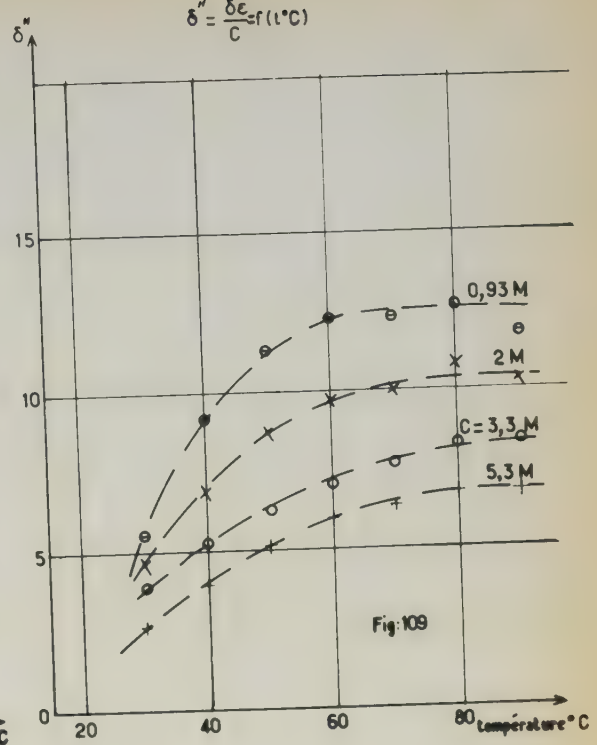


Fig: 109

Solutions aqueuses de proline

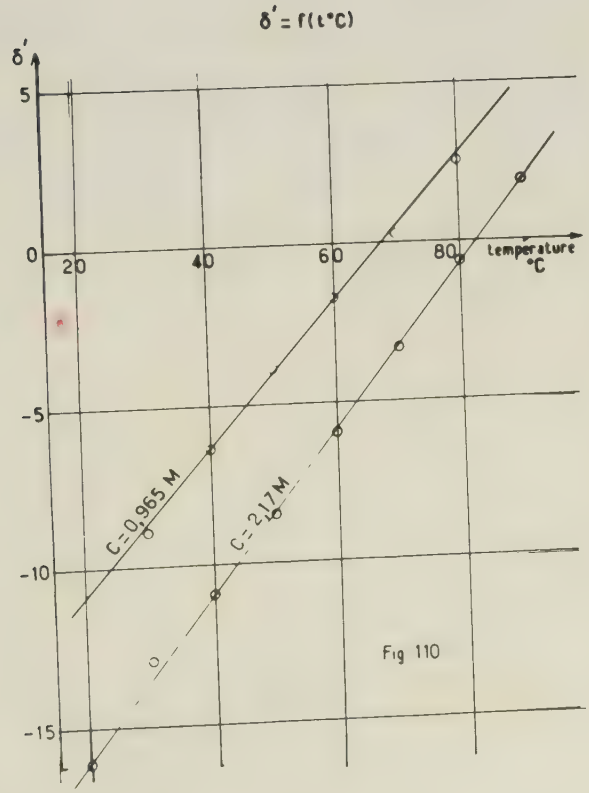


Fig 110

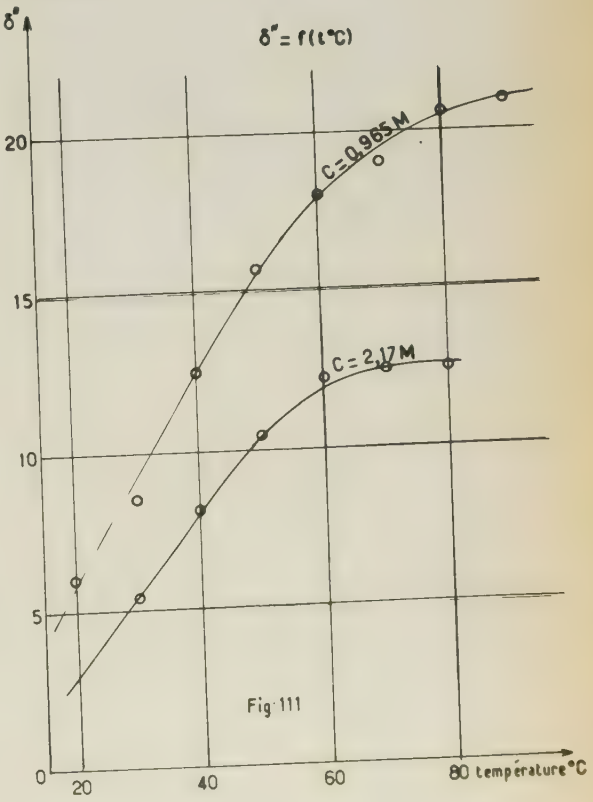


Fig: 111

Solutions aqueuses de phénylalanine

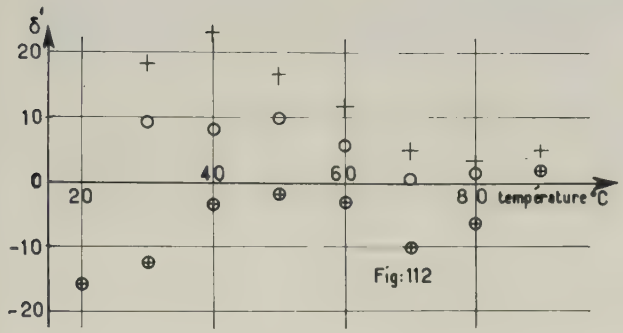


Fig:112

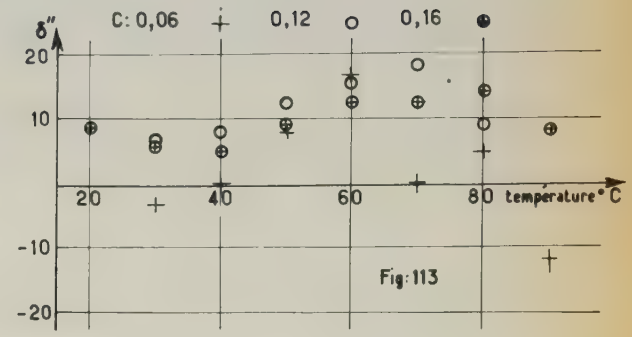


Fig:113

Solutions aqueuses d'histidine

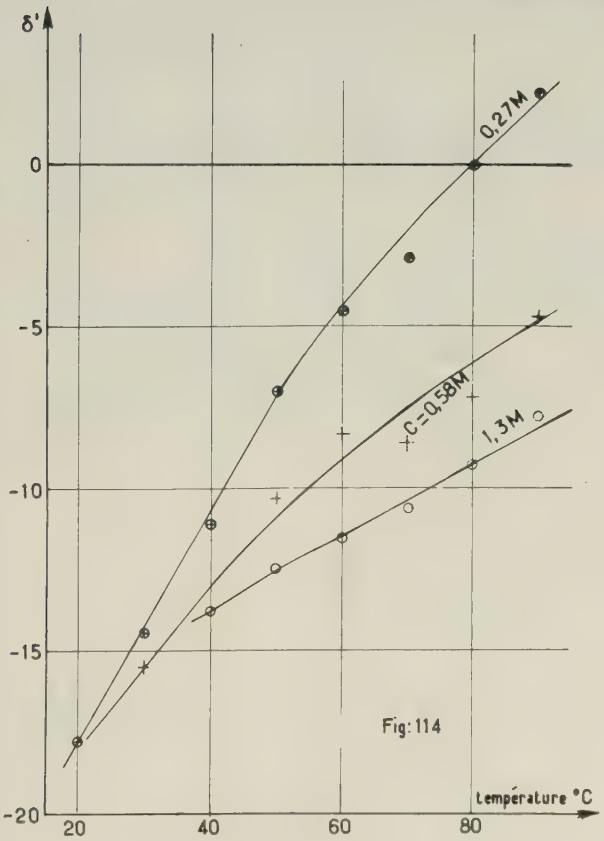


Fig:114

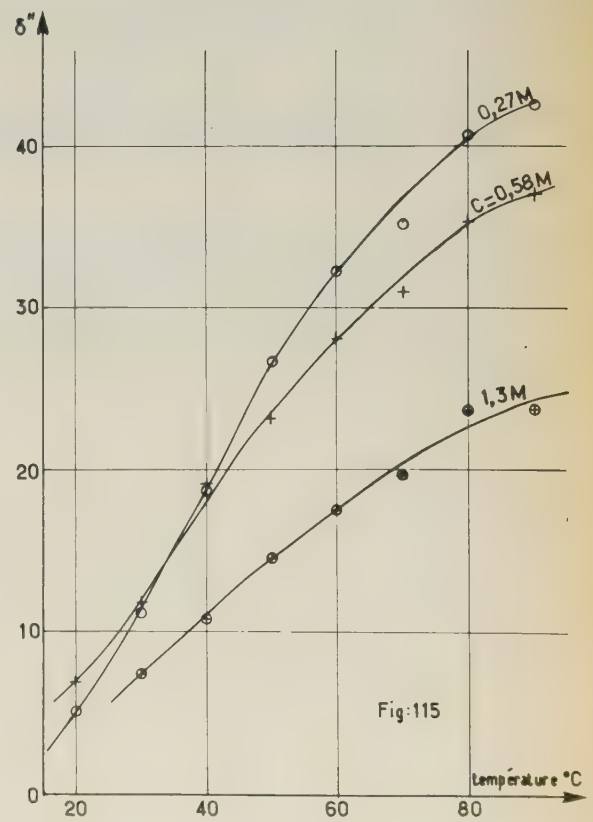


Fig:115

CHAPITRE XVIII

COMPARAISON DES RESULTATS - DISCUSSION

La discussion des résultats et leur comparaison nous ont d'abord amenés à rechercher une représentation plus concise. Nous avons ainsi imaginé de porter sur un même diagramme les incréments δ' et δ'' en fonction de la concentration, pour diverses températures. Cette étude n'a donné de résultats intéressants que pour des solutions de glycocolle,de proline et d'histidine (les solutions de phénylalanine sont trop peu concentrées).

Les résultats obtenus sont représentés (Figure 116) et (Figure 117) pour δ' et δ'' des solutions de glycocolle. Pour la proline, nous les avons présentés Figure 118 et Figure 119 et enfin ceux de l'histidine sont donnés Figure 120 et Figure 121.

Nous obtenons aussi bien pour δ' que pour δ'' un grand étalement de ces valeurs en fonction de la température pour les faibles concentrations. Cet étalement diminue dans tous les cas, lorsque la concentration augmente. Il semble qu'il y ait une concentration pour laquelle δ' et δ'' soient indépendants de la température. Sur la Figure 122 sont représentées les différents positions de ce point de convergence relatif à δ' pour les trois amino-acides.

Une autre remarque concernant l'ensemble de ces courbes : on constate que pour une température voisine de 30°C,δ' et δ'' sont sensiblement indépendants de la concentration.

Nous avons cherché à déterminer une première relation algébrique empirique, reliant les incréments diélectriques à la concentration et à la température. Cette relation admet la linéarité des variations de δ' et δ'' à température constante, en fonction de la concentration. Si nous supposons en plus un faisceau de droites concourant en un même point, nous obtenons une équation de la forme

$$\delta - \delta_1 = | f(t) | (C - C_1)$$

avec t en °C.

Nous avons vu, d'autre part, au chapitre précédent, que les variations de δ étaient linéaires, aux erreurs d'expériences près, jusqu' aux environs de 60° C.

Il semble donc que la fonction f(t) puisse s'écrire sous la forme :

$$f(t) = a.t + b$$

En désignant par t_1 la température pour laquelle f(t) = 0 nous pourrons écrire :

$$f(t) = a(t - t_1)$$

et, dans ces conditions nous aurons :

$$(E) \qquad \boxed{\delta - \delta_1 = a(t - t_1)\,(C - C_1)}$$

Cette relation n'est valable que dans un domaine restreint des paramètres t et C. Sur la Figure 122, j'ai représenté les points de convergence relatifs aux trois solutions.

Il sera intéressant de comparer les paramètres définis δ_1, a, t_1 et C_1, dans des limites de t et C, pour les différents produits utilisés.

Reprenons l'expression donnant la permittivité du mélange d'une solution d'amino-acide :

$$(a) \qquad \varepsilon^*_M = v_A\,\varepsilon^*_A + v_B\,\varepsilon^*_B + (1 - v_A - v_B)\,\varepsilon^*_e$$

dans laquelle, rappelons le, ε^*_M est la permittivité du mélange, ε^*_A celle de l'amino-acide (considéré dans son environement aqueux), ε^*_e la permittivité de l'eau et enfin ε^*_B celle de l'eau modifiée. v_A et v_B sont les fractions volumiques de l'amino-acide et de l'eau modifiée.

Nous pouvons transformer cette relation en l'exprimant en fonction de δ :

$$(b) \qquad \delta = \frac{\varepsilon^*_s - \varepsilon^*_e}{C} = \left(\frac{v_A}{C}\right)(\varepsilon^*_A - \varepsilon^*_e) + \left(\frac{v_B}{C}\right)(\varepsilon^*_B - \varepsilon^*_e)$$

Dans le cas où l'eau modifiée ne peut plus être distinguée de l'eau pure, comme dans le cas de la proline vers 40°, nous obtenons :

$$(c) \qquad \delta = \left(\frac{v_A}{C}\right)(\varepsilon^*_A - \varepsilon^*_e)$$

Le comportement diélectrique de l'amino-acide dans la solution, dans ce cas, sera donc celui de l'eau augmentée d'une quantité, fonction linéaire de la température($\frac{v_A}{C}$ restant constant) et en admettant l'expression précédente de δ en fonction de t et C :

$$\frac{v_A}{C}\ \varepsilon^*_A = \frac{v_A}{C}\ \varepsilon^*_e + \delta_1 + a\,(t - t_1)\,(C - C_1)$$

La présence du volume d'eau "modifiée" dans les solutions étudiées se manifeste peut être par les légers écarts des points aux environs de 30° C , sur les courbes de variations de $\delta\varepsilon'$ ou de δ' (exemple : la proline , l'histidine et le glycocolle, en mettant à part, bien sûr, pour la solution de concentration C = 5,3 M de ce dernier, les valeurs inférieures à 45° C, comme nous l'avons déjà dit).

Que se passe-t-il aux environs de 60° C - 70° C ? Nous avons constaté par exemple, dans le cas de la solution de glycocolle de concentration 0,93 M, une cassure très nette à 60° C, dans l'étude de $\delta\varepsilon'$ en fonction de la température, cassure qui se retrouve, bien sûr dans la courbe δ', fonction de t . Mais, ce résultat ne semble pas isolé, puisque, pour cette même concentration de glycocolle, δ'' semble passer par un maximum aux environs de cette température. De même, pour le glycocolle et la proline, $\delta\varepsilon''$ ou δ'' changent nettement de taux d'accroissement, comme nous l'avons signifié.

En revenant à l'expression (c) de ce chapitre, si nous admettons v_B toujours nul, nous voyons (v_A/C étant indépendant de C) que ε_A^* reste sensiblement constant pour une température donnée, quelle que soit la concentration. Comme le montrent les courbes obtenues de $\delta' = f(C)$, $\delta'' = f(C)$ cette température se situe entre 25° C et 35° C, quelles que soient les solutions d'amino-acides envisagées.

Pour comparer les divers résultats obtenus à partir de ces solutions, nous avons pensé étudier δ_1 , C_1 et a , de l'expression (E) en fonction de la masse moléculaire des molécules dissoutes. Nous donnons Figures 123 , 124 et 125 les résultats obtenus pour a' , δ_1' et C_1'. Toutes ces quantités ont été déduites des résultats précédents et nous indiquons sur les graphiques l'évaluation de l'incertitude.

Ces résultats donnent une idée d'ensemble sur le comportement diélectrique des solutions aqueuses d'amino-acides dans le domaine hyperfréquence mais il n'est pas cependant encore possible de déduire des résultats définitifs.

-:-:-:-:-:-

Solutions aqueuses de glycocolle

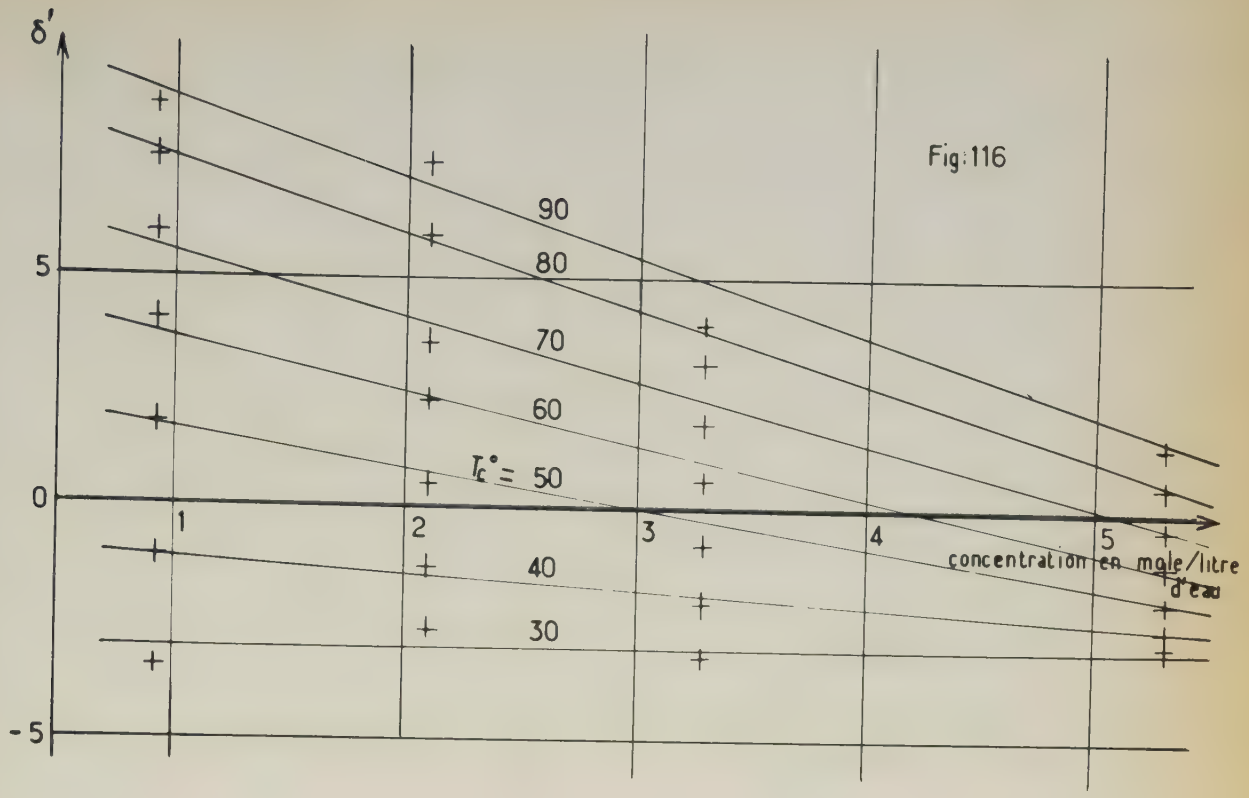


Fig:116

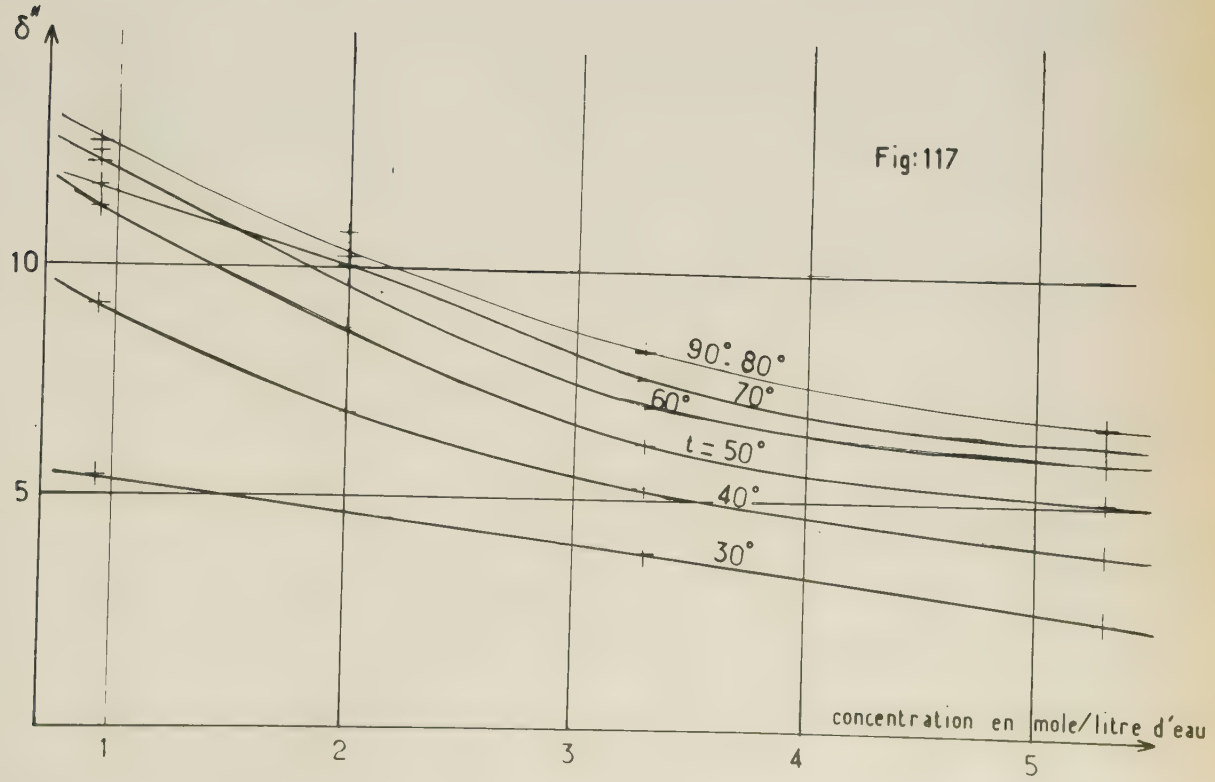


Fig:117

Solutions aqueuses de proline

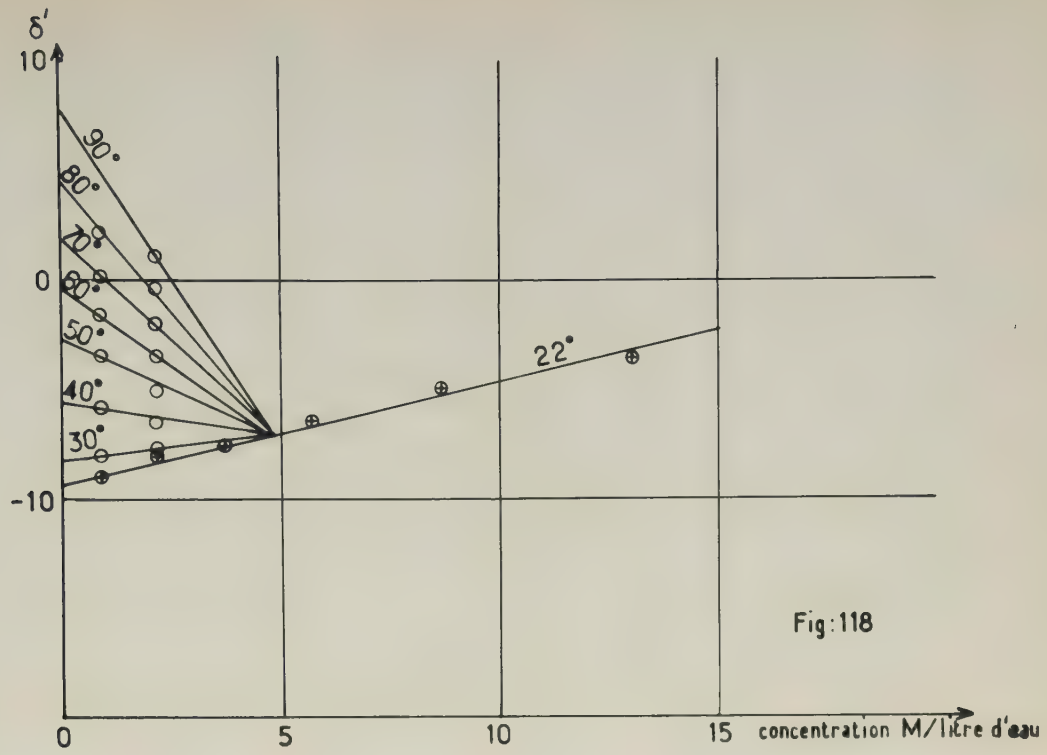


Fig:118

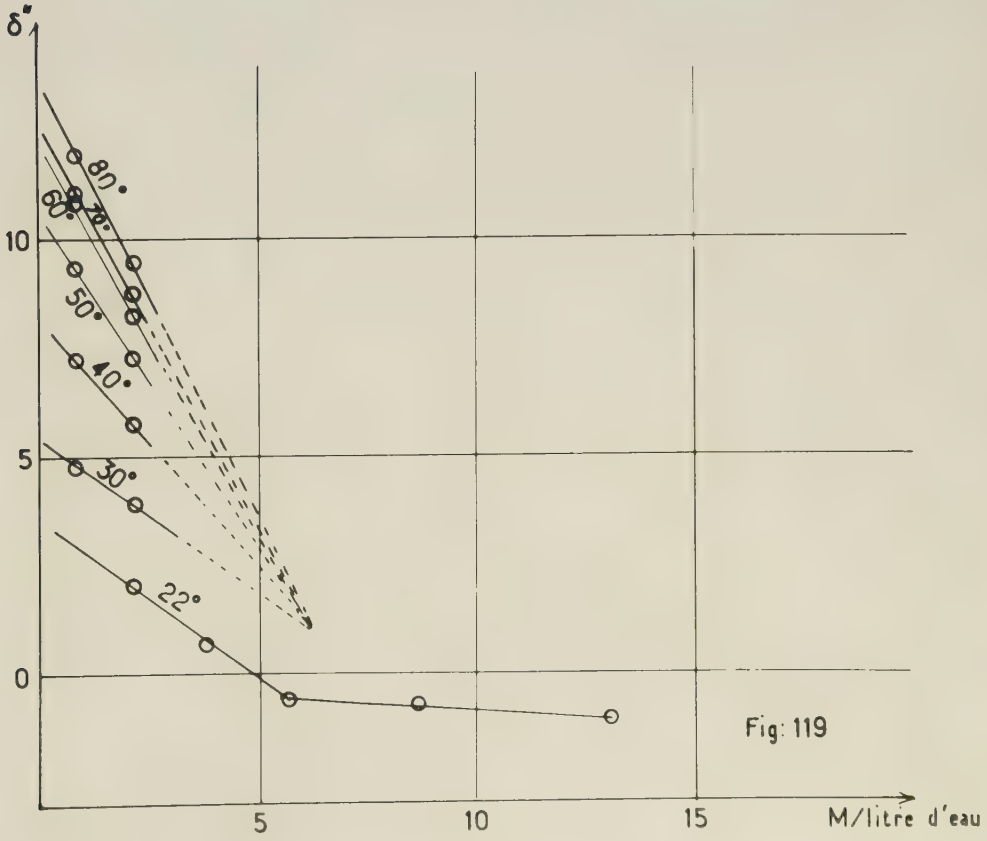


Fig: 119

Solutions aqueuses d'histidine

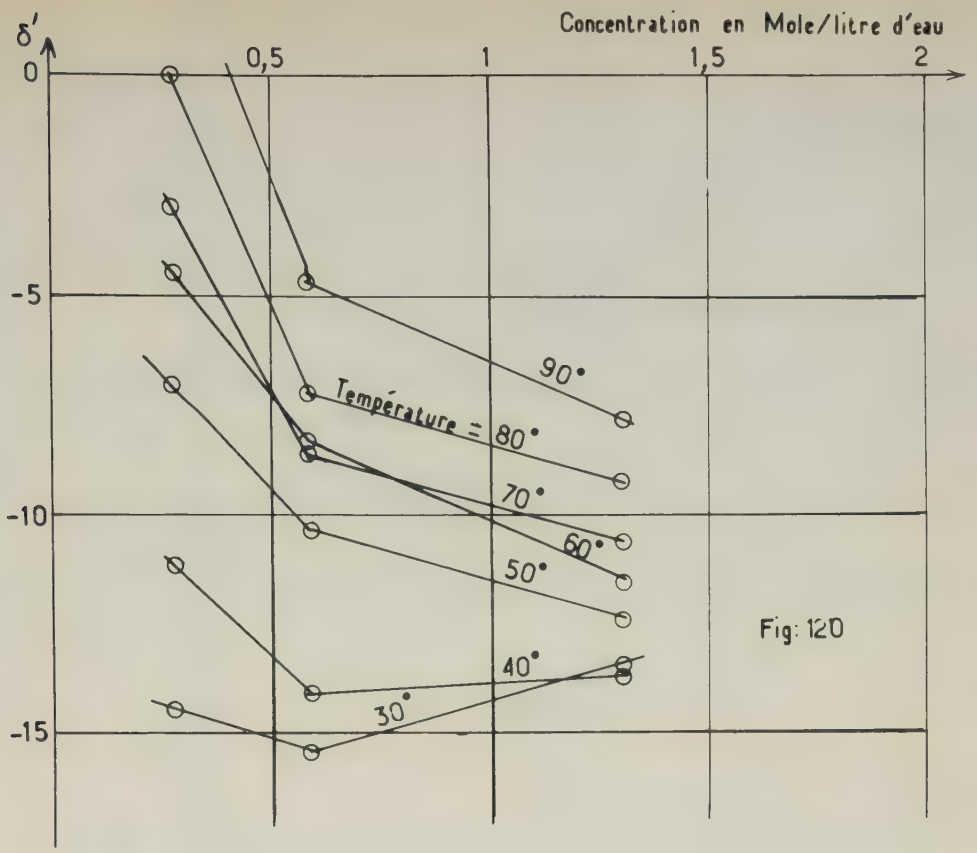


Fig: 120

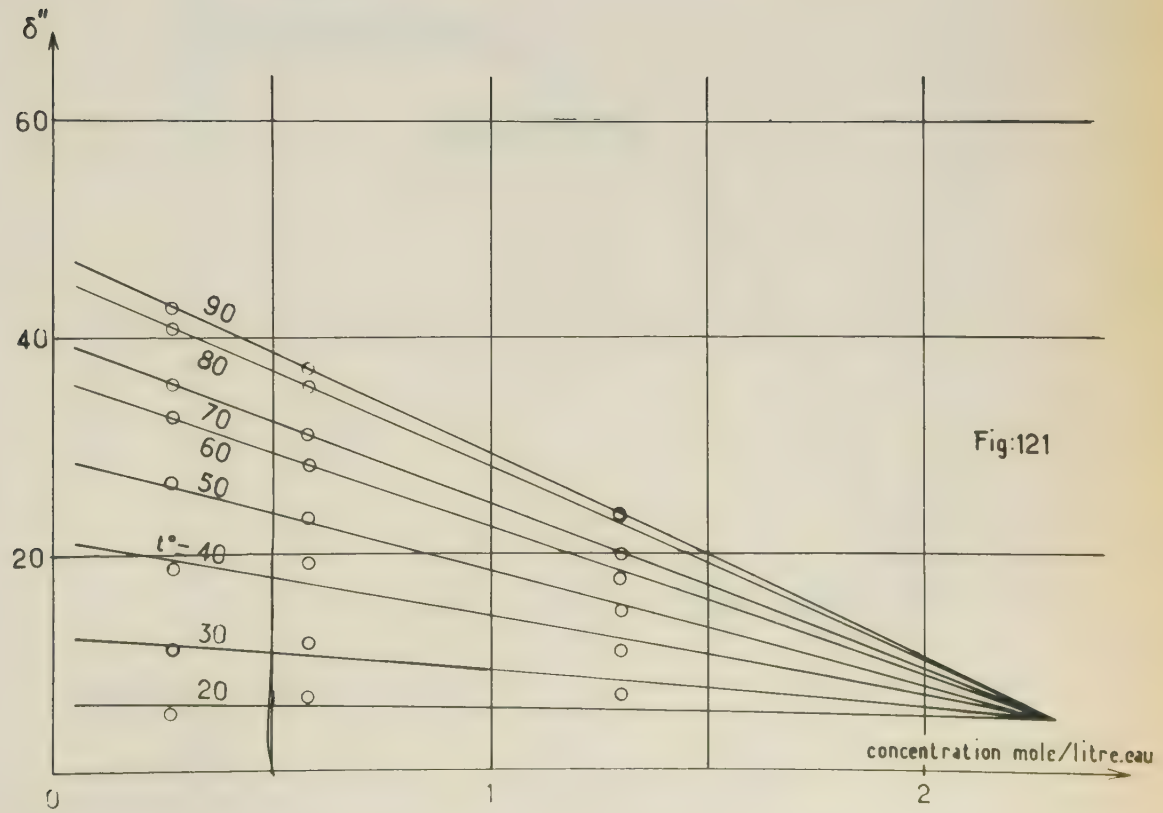


Fig:121

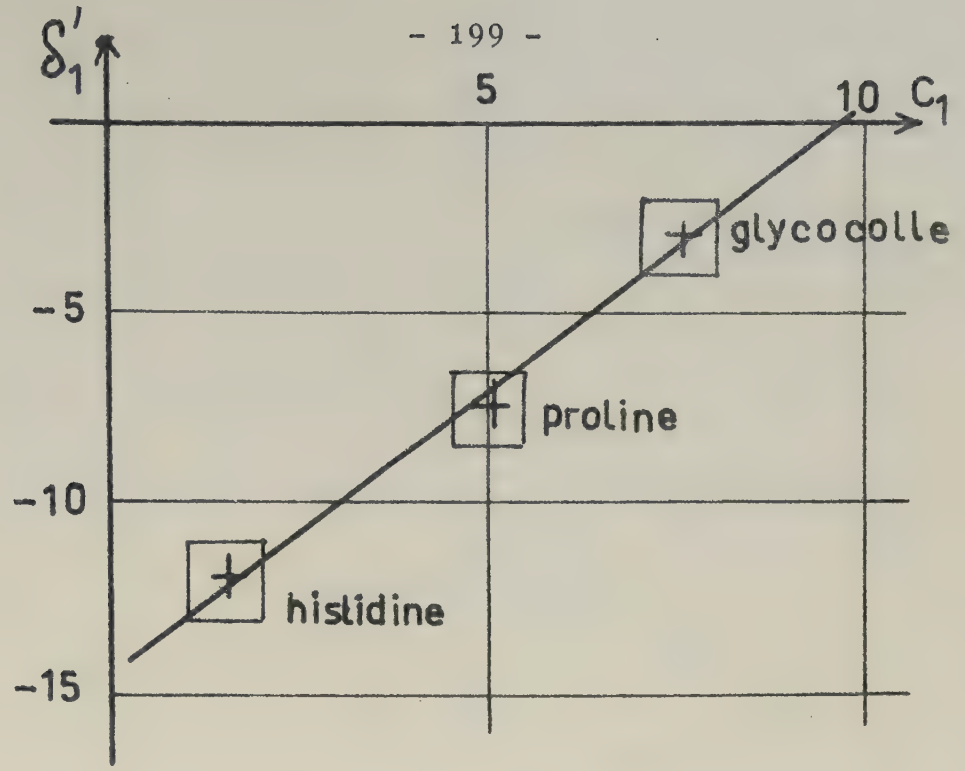


Fig: 122

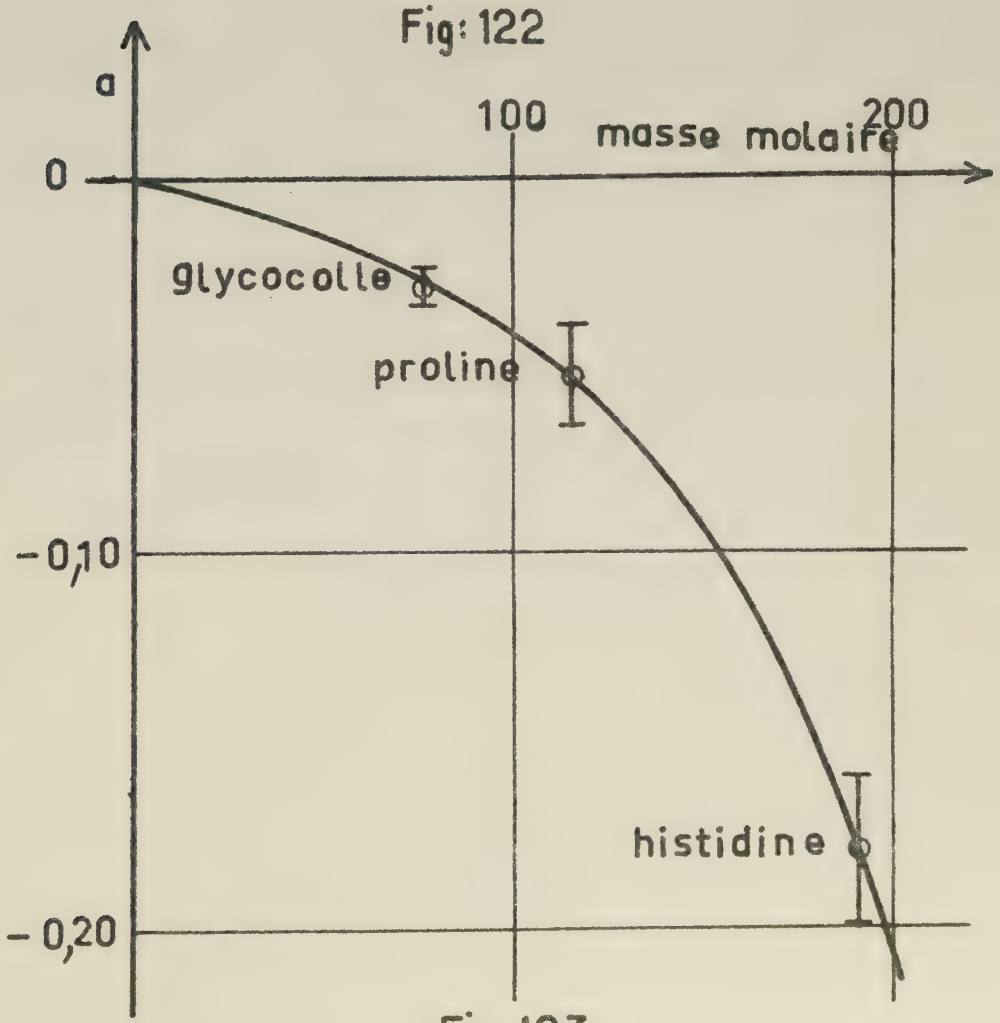


Fig: 123

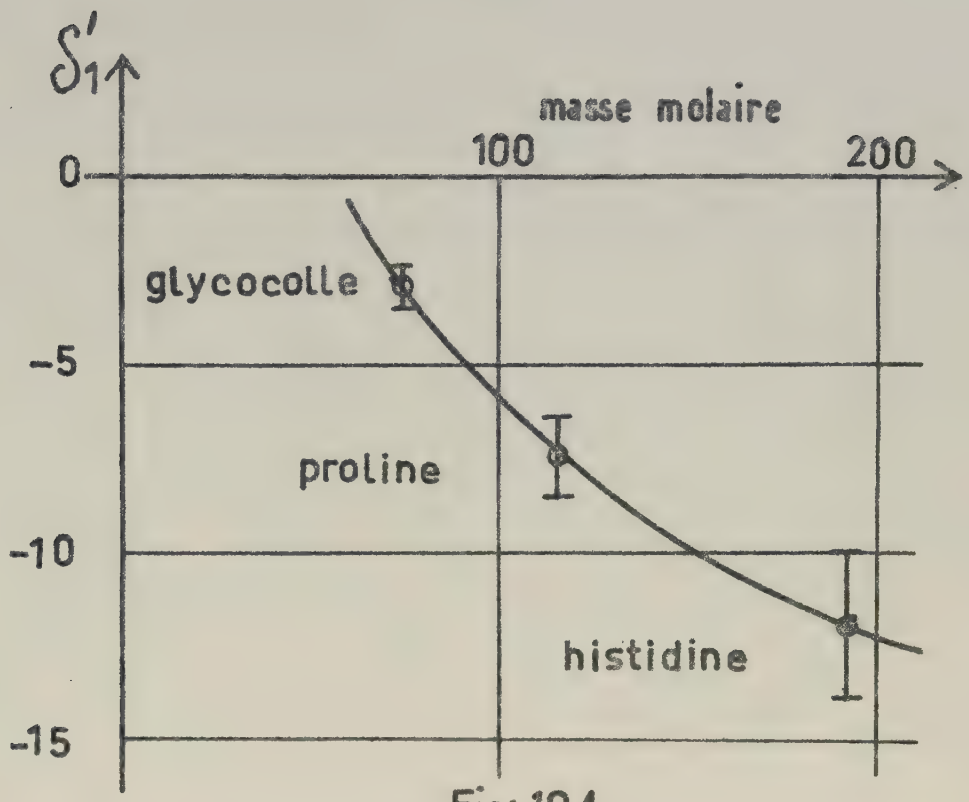


Fig: 124

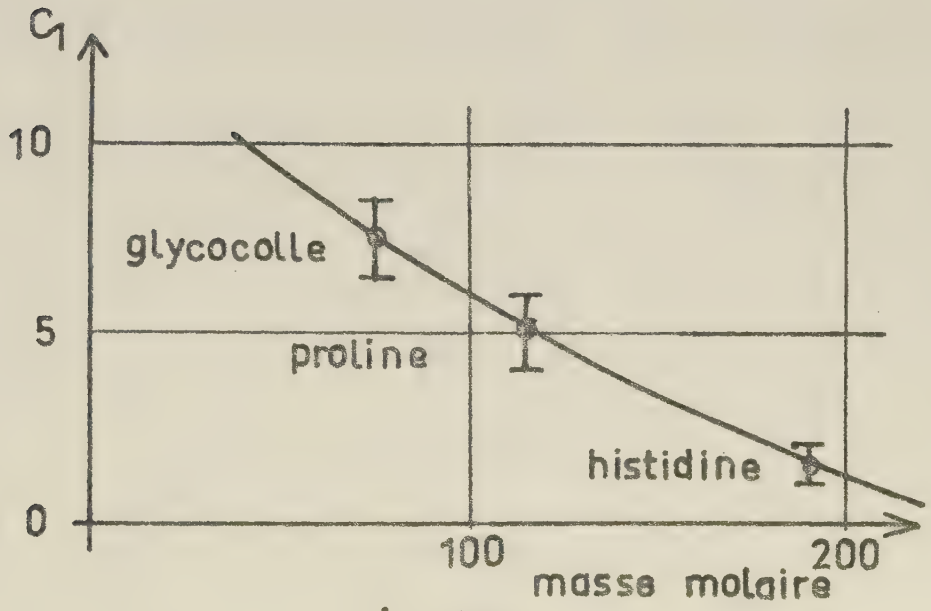


Fig: 125

BIBLIOGRAPHIE

{1}. - SCHWAN (1957) - Advances in Biological and Medical Physico 5 ; 191, Acad. Press New-York.
{2}. - SCHWAN (1965) - Ann. N.Y. Acad. Sci. 125, Art. 2, 344.
{3}. - GRANT (1965 a) - Ann. N.Y. Acad. Sci. 125, Art. 2, 418.
{4}. - DEBYE (1929) - Polar Molecular New-York.
(1945) - Polar Molecular New-York.
(1954) - The collected papers of P. Debye. New-York.
{5}. - COLE et COLE (1941) - J. Chem. Phys. 9 ; 341.
{6}. - COLE et DAVIDSON (1950) - J. Chem. Phys. 18. 1317.
{7}. - ONSAGER (1937) - J. Amer. Chem. Soc. 58. 1486.
{8}. - PAULING (1960) - The nature of the Chemical Bond, 3ème Edit. (Ithaca Cornell University Press).
{9}. - COLE (1955) - J. Amer. Chem. Soc. 77. 2012.
{10}. - KIRKWOOD (1939) - J. Chem. Phys. 7. 911.
{11}. - HAGGIS, HASTED, BUCHANAN (1952) - J. Chem. Phys. 20. 1452.
{12}. - FRANK and WEN (1957) - Discuss. Faraday. Soc. 24. 133.
{13}. - GLADSSTONE, LAIDLER and EYRING (1941) - The theory of rate processes New-York. Graw Hill. CH 9.
{14}. - HASTED (1963) - Progress in Dielectric London. Heywood Vol 3.
{15}. - GRANT (1956), BUCHANAN. COOK - J. Chem. Phys. 26. 151.
{16}. - POLEY (1955) - J. Phys. Appl. Sci. Res. Sect B. 4. 337.
{17}. - GRANT (1959) - Br. J. Appl. Phys. 10. 87.
{18}. - RAMPOLLA RW., MILLER and SMYTH (1959) - J. Chem. Phys. 30. 566.
{19}. - POPLE (1951) - Proc. R. Soc. A. 205. 163.
{20}. - SAXTON (1952) - Proc. R. Soc. A. 213. 473.
{21}. - HILL (1954) - Proc. Phys. Soc. B. 67. 149.
{22}. - GRANT (1957 a) - Phys. Med. Biol. 2. 17.
{23}. - POWLES (1965) - Mol. Relaxation. Process. The Chemical Soc. Aberystwyth.
{24}. - KRYNICKI (1966) - Physica. 32. 167.
{25}. - BUIJS et CHOPPIN (1964) - J. Chem. Phys. 39. 2035.
{26}. - PAULING (1960) - The nature of the chemical bond. Cornell University Press.
{27}. - CHAMBERLAIN , CHANTRY (1966) GEBBIE. STONE. TAYLOR et WYLLIE- Nature, London. 210. 790.
{28}. - HASTED (1963) - Progress in dielect London Heywood Vol 3.
{29}. - CORNNER, SMYTH (1942) - J. Amer. Chem. Soc. 64. 1870.
{30}. - GENT (1954) - Trans. Faraday. Soc. 50. 1229.
{31}. - AARON et GRANT (1963) - Trans. Faraday. Soc. 59. 85.
{32}. - AARON et GRANT (1967) - Trans. Faraday. Soc. 63. 537.

{33}. - SHEPHERD and GRANT (1968) - Proc. Roy. Soc. A. 307. 335. 344.
{34}. - SHEPHERD (1967) - Thesis Univ. London.
{35}. - SHEPHERD (1968) - J. Phys. Chem. (send to publication).
{36}. - SHAKHPARONOV (1964) - Russ. J. Phys. Chem. 38 N° 2 . 137.
{37}. - COHN and EDSALL (1944) - Protein Aminoacides and peptides.
{38}. - SHEPHERD et GRANT (1968) - Proc. Roy. Soc. A. 307. 345. 357.
{39}. - WYMAN and Mc MEEKIN (1933) - J. Amer. Chem. Soc. 55. 908.
{40}. - LINDQUIST and SCHMIDT (1938) - C. R. Trav. Lab. Carlsberg 22. 307.
{41}. - AARON (1966) - Thesis Univ. London.
{42}. - FRANCK (1965) - Ann. N.Y. Acad. Sci. 125. 437.
{43}. - SCHERAGA (1965) - Ann. N.Y. Acad. Sci. 125. 253.
{44}. - GREENSTEIN et WINITZ (1961) - Chemistry of the aminoacides - Vol I, New-York.
{45}. - EYRING (1932) - Phys. Rev. 39. 146.
{46}. - BÔTTCHER (C.J.F) (1952) - "Theory of électric polarisation" Elsevier.
{47}. - C.P. SMYTH (1955) - "Dielectric behaviour and Structure" Mc Graw-Hill Book Company, Inc. N.Y.
48 . - GRANT (1969) - "Solid states biophysics" Ch. IX. Ed. WYARD. GRAW-HILL Book Company.
49 . - WYMAN et MC MEEKIN (1933) - T.L. J. Am. Chem. Soc. 55, 908.

-:-:-:-:-:-:-

CONCLUSION

Au cours de ce travail, j'ai donc cherché à déterminer le comportement diélectrique de solutions aqueuses d'amino-acides aux hyperfréquences (9455 MHz).

J'ai, dans un premier temps, d'abord travaillé, en collaboration avec C. DEMAU, à l'amélioration d'une méthode de mesure absolue des permittivités complexes, appelée méthode du court-circuit ou de "Von Hippel". Cette méthode, depuis longtemps utilisée, était jusqu'alors restée d'un maniement difficile, par suite de la longueur des calculs, de l'incertitude des mesures et des difficultés de détermination des meilleures conditions de mesure. La réalisation de différents abaques nous a permis de réduire ces fastidieux calculs et les incertitudes qui en découlaient. On obtient, à présent, à partir des résultats expérimentaux (T.O.S. et déplacement des franges) directement les deux termes de la permittivité complexe du milieu étudié avec leurs incertitudes.

L'étude et la construction de ces abaques nous ont amenés à tracer d'autres diagrammes pour l'affinement des mesures. Ces derniers sont utilisables dans les cas où, d'une part, l'épaisseur des échantillons de la substance étudiée est suffisante et d'autre part, quand l'absorption de cette substance est inférieure à des limites que nous avons précisées.

Une correction des T.O.S. s'est avérée indispensable. Un autocontrôle de la méthode consiste, en effet, à déterminer la permittivité d'une même substance avec des épaisseurs différentes. C'est précisément en choisissant ces dernières d'une façon telle que la fonction générale de résolution soit située à la 1ère, 2ème, 3ème... détermination, qu'il a été possible de justifier et de vérifier cette correction.

La méthode du court-circuit, grâce à cet ensemble d'abaques et de diagrammes (à condition que les échantillons soient réalisés avec soin) permet des mesures très précises des valeurs absolues des permittivités.

Dans un deuxième temps, afin de pouvoir travailler sur des quantités minimes de substance liquide, j'ai ensuite repris la méthode en cavité résonnante que j'avais proposée dans ma thèse de 3ème cycle. Je me suis attaché à améliorer cette méthode, afin de pouvoir, avec un seul et même tube porte-échantillon, déterminer toutes les permittivités, des plus faibles aux plus importantes, avec une précision suffisante. Ce résultat a été obtenu, en imaginant un dispositif "déplaceur de champ" qui permet d'amener, au niveau du tube, des intensités de champ électrique variable, sans modification de la fréquence de résonance et du coefficient de surtension de la cavité.

Cette méthode nécessite un étalonnage préalable.

Grâce à de nombreux résultats comparés à ceux de C. DEMAU obtenus par la méthode du court-circuit, j'ai déterminé une méthode d'étalonnage systématique et rapide ainsi qu'un moyen de contrôle très simple, permettant de vérifier les conditions initiales. Je ne crois pas inutile de résumer ici les différentes phases des opérations expérimentales :

En fait, la cavité utilisée (mode $TE_{0,1,14}$, voir figure 49) comporte dans sa partie médiane le tube porte-échantillon, qui traverse le déplaceur de champ Φ, grâce à une fente ménagée à son intérieur.

La cavité est terminée par un court-circuit fixe, traversé par la tige "pousseur" permettant de commander les déplacements de Φ.

A son autre extrémité, elle est ouverte sur le banc de mesure par l'intermédiaire d'un iris de couplage, diaphragmable par une pastille métallique portée par une tige de lucoflex dont les déplacements sont commandés par un dispositif micrométrique.

La cavité comporte 2 plongeurs de réglage R_1 et R_2 associés l'un (R_1) à l'iris de couplage, l'autre (R_2) au déplaceur de champ Φ .

La cavité comporte encore l'élément essentiel aux mesures : le plongeur C_M.

Pour la plupart des solutions aqueuses à permittivités complexes élevées, je suis amené à placer Φ de manière que le tube soit dans un champ faible (graduation P voisine de 2). A cette position correspond un enfoncement de R_2 tel que la résonance de la cavité s'établisse pour la fréquence de la source (9 455 MHz). Le plongeur C_M étant à son zéro, je règle l'iris de façon à avoir (pour la température et l'état hygrométrique du moment) le couplage β égal à 1,5 (puissance réfléchie de 12 graduations quand la puissance incidente est de 300 graduations{sur l'échelle du galvanomètre}). Pour cette opération, il faut, en même temps ajuster R_1.

J'introduis le liquide dans le tube. Pour rétablir la résonance, je retire partiellement C_M de la quantité Δx_m . D'autre part, je mesure la puissance réfléchie au moment de la résonance, d'où je déduis la variation $\Delta\beta_m$ du coefficient de couplage.

Δx_m et $\Delta\beta_m$ sont des valeurs mesurées. Elles doivent être corrigées à l'aide des diagrammes des figures (69) et (70) (se reporter au texte).

Je reporte les valeurs corrigées Δx_c et $\Delta \beta_c$ sur mes diagrammes proprement dits (Figure 71) (établis eux-mêmes par étalonnage préalable) ; j'en tire ε' et ε''.

Cette technique peut être utilisée, comme je l'ai essentiellement proposé , soit pour étudier de très faibles quantités de liquides (20 mm^3), soit pour étudier un liquide en circulation ; cette dernière condition permettant ainsi l'étude éventuelle de solutions contenant des particules en suspension. Avant d'effectuer des études systématiques de permittivités complexes, j'ai dû réaliser de nombreuses mesures de contrôle et de recoupement.

J'ai ensuite appliqué cette méthode en cavités à l'étude de solutions aqueuses d'amino-acides.

De nombreux travaux aux fréquences inférieures à 2000 MHz avaient montré que les solutions devaient présenter deux domaines de relaxation ; l'un se trouvant précisément dans la zone des hyperfréquences. Une étude au voisinage de 10000 MHz s'avérait donc particulièrement utile , comme l'ont confirmé les résultats expérimentaux que j'ai obtenus. Les recherches ont porté sur trois amino-acides particulièrement solubles (le glycocolle, la proline et l'histidine ainsi que sur un quatrième peu soluble, la phénylalanine). Elles ont montré que les absorptions de ces solutions sont déjà importantes à la température ambiante. L'écart entre ces absorptions et l'absorption de l'eau pure devient de plus en plus important , quand croissent les températures et les concentrations.

Afin de bien mettre en relief le comportement de ces solutions d'amino-acides, j'ai d'abord calculé les incréments diélectriques aussi bien en ε' qu'en ε''. Ces incréments δ' et δ'' augmentant avec la température. Cette étude m'a permis de mettre en évidence une loi de variation linéaire avec la temperature entre 30°& 60°C,avec convergence des droites relatives aux diverses concentrations ; cette loi est encore vérifiée, dans certains cas, en dehors de ces limites.

De même,si l'on trace le graphique des variations des incréments δ' et δ'' en fonction des concentrations pour des températures constantes, les réseaux obtenus, dans les limites de température indiquées,sont encore des droites concourantes.

Ce résultat m'a amené à chercher une corrélation algébrique entre les paramètres δ' et δ'', la température et la concentration.

Les points de convergence obtenus en représentant δ' à température constante, en fonction de la concentration, sont nettement différenciés suivant les amino-acides.

Ainsi, je pense avoir mis en évidence une loi générale de comportement diélectrique des solutions aqueuses d'amino-acides aux hyperfréquences.

-:-:-:-:-:-:-

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1971.

Pour le Président du Conseil de l'Université

et par délégation :